

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

5

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-195-4
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915031	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915032	
CAPÍTULO 3	24
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915033	
CAPÍTULO 4	32
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915034	
CAPÍTULO 5	45
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO ₃ /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915035	

CAPÍTULO 6 53

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa
Tatyane Medeiros Gomes da Silva
Rafael Viana Sales
Anne Beatriz Figueira Câmara
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.9541915036

CAPÍTULO 7 61

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Tamara Miranda de Moura
Miguel Martins dos Santos Neto
Daniele da Silva Oliveira
Rafael Oliveira Batista
Anne Gabriella Dias Santos
Luiz di Souza

DOI 10.22533/at.ed.9541915037

CAPÍTULO 8 78

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino
Carlson Pereira de Souza
Rayane Ricardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.9541915038

CAPÍTULO 9 87

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales
José Alberto Batista da Silva
Tatiana de Campos Bicudo
Maritza Montoya Urbina
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.9541915039

CAPÍTULO 10 99

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento
Roberta Menezes Santos
Flaviana Cardoso Damasceno
Silvia Maria Silvia Egues
Elton Franceschi
Lisiane dos Santos Freitas

DOI 10.22533/at.ed.95419150310

CAPÍTULO 11 112

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão
Jildimara de Jesus Santana
Izabel Kaline da Silva Oliveira
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.95419150311

CAPÍTULO 12 121

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira
Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura
José Alberto Batista da Silva
Valdic Luiz da Silva
Ramoni Renan Silva de Lima
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.95419150312

CAPÍTULO 13 131

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150313

CAPÍTULO 14 138

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150314

CAPÍTULO 15 144

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.95419150315

CAPÍTULO 16 153

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri
Rafael Pacheco dos Santos
Jair José dos Passos Junior
Anderson Moacir Pains
Marcos Aurélio Marques Noronha

DOI 10.22533/at.ed.95419150316

CAPÍTULO 17	164
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150317	
CAPÍTULO 18	172
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150318	
CAPÍTULO 19	180
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150319	
CAPÍTULO 20	191
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150320	
SOBRE OS ORGANIZADORES	199

OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Erivane Oliveira da Silva

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

Guilherme Leocárdio Lucena

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

Max Rocha Quirino

Universidade Federal da Paraíba
Bananeiras-PB

RESUMO: O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) ocorre naturalmente na natureza na forma de mineral ganhita, sua estrutura do tipo espinélio tem atraído muita atenção por apresentarem algumas propriedades interessantes, como forte resistência mecânica, assim como estabilidade térmica, sendo com estas propriedades muito aplicado na cerâmica e na produção de biodiesel como catalisador heterogêneo. A finalidade deste trabalho foi sintetizar o ZnAl_2O_4 , através do método síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizando como agentes mineralizadores hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_4OH) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), estudar e avaliar as suas propriedades estruturais, morfológicas e texturais, **na conversão de biodiesel**. As amostras foram sintetizadas em um reator hidrotérmico de micro-ondas marca INOVTEC modelo RMW 1. Para este procedimento, partiu-se de três soluções de

nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e nitrato de zinco $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, e ureia diferenciando-se os agentes mineralizadores. As amostras obtidas foram caracterizadas por DRX, MEV e BET. Foi possível observar a fase do ZnAl_2O_4 para a amostra ZAUrP0,15 (ureia como mineralizador) que através da observação da micrografia ficou evidenciada a característica nanométrica do pó de aluminato. O material apresentou agregado e poroso Quanto a análise texturais, o mesmo apresentou uma alta área de superfície específica, o que podem estar correlacionadas com os tamanhos de cristalitos muito pequenos. Já na conversão em biodiesel verificou-se que o resultado da amostra utilizando agente mineralizador ureia foi de 54,45%. Foi possível obter o ZnAl_2O_4 em condições brandas, ou seja, baixa temperatura de processamento, com morfologia diferenciadas, em função do agente mineralizador.

PALAVRAS-CHAVE: óxido misto, área superficial, catálise heterogênea.

ABSTRACT: Zinc aluminate (ZnAl_2O_4), naturally occurring in nature in the form of the mineral ganhita, its spinel structure has attracted a lot of attention because it presents some interesting properties, such as strong mechanical resistance, as well as thermal stability, being with these properties much applied ceramics and biodiesel production as

heterogeneous catalysts. The objective of this work was to synthesize the $ZnAl_2O_4$, using the hydrothermal synthesis method assisted by microwave, using as mineralizing agents sodium hydroxide (NaOH), ammonia (NH_4OH) and urea (CH_4N_2O), to study and evaluate its structural, morphological properties and textures, **in the conversion of biodiesel**. The samples were synthesized in an INOVTEC microwave RMW 1 hydrothermal reactor. For this procedure, three solutions of aluminum nitrate $Al_2(NO_3)_3$ and zinc nitrate $Zn(NO_3)_2$, and urea were used as differentiating mineralizing agents. XRD, SEM and BET. Characterized the samples obtained. It was possible to observe the $ZnAl_2O_4$ phase for the sample ZAUrP0,15 (applied urea as mineralizer) that through the observation of the micrograph the nanometric characteristic of the aluminate powder was evidenced. The material presented aggregate and porous. As for the textural analysis, it presented a high specific surface area, which may be correlated with the very small crystallite sizes. Already in the conversion to biodiesel it was verified that the result of the sample using mineralizing agent urea was of 54, 45%. It was possible to obtain the $ZnAl_2O_4$ in soft conditions, ie, low processing temperature, with differentiated morphology, as a function of the mineralizing agent.

KEYWORDS: Mixed oxide, Surface area, Heterogeneous catalysis.

1 | INTRODUÇÃO

O $ZnAl_2O_4$ pertencente à classe dos compostos espinélio ou seja, é um óxido ternário de estrutura cúbica. Além de ser um material atóxico, barato, muito estável e resistente a ataque ácido e bases tem elevado ponto de fusão e área superficial relativamente elevada, o que o torna adequado para o uso como catalisador e suporte catalítico em diversas reações químicas (STRINGHINI. 2013). Por essas razões, nos últimos anos vem crescendo o número de estudos que fazem uso deste óxido com base para dispositivos magnéticos e pigmentos além da produção de biodiesel pela reação de transesterificação de óleos e gorduras (WEI et al. 2006).

Atualmente, vários métodos são utilizados na preparação de óxidos do tipo espinélio, como coprecipitação, síntese hidrotermal, reações no estado sólido e precursores poliméricos. Este último possui algumas vantagens como: bom controle estequiométrico, baixas temperaturas de cristalização, possibilidade de obtenção de óxidos multicomponentes e custo relativamente baixo (NETO et al. 2008).

De acordo com QUIRINO et al. (2012), com a utilização do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, é possível sintetizar o aluminato de zinco com alta área superficial, aplicando baixa temperatura em um curto período de tempo. Este possui algumas vantagens como: bom controle estequiométrico, baixas temperaturas de cristalização, possibilidade de obtenção de óxidos multicomponentes e custo relativamente baixo.

Tendo em vista a relevância do método apresentado, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar as nanoestruturas do aluminato de

zinco (ZnAl_2O_4), utilizando o método hidrotérmico aplicando a energia de micro-ondas (HMO), assim como realizar testes catalíticos de bancada dos materiais obtidos frente à reação de transesterificação do óleo de soja comercial (obtenção do biodiesel). Caracterizar as amostras de ZnAl_2O_4 obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas por diferentes técnicas: difração de raios-X para identificação das fases formadas e utilização dos programas *Cristalito*[®] para determinação de tamanho de cristalito e Rede-93 para determinação de parâmetros de rede; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação da morfologia (tamanho e forma) dos aglomerados das partículas unitárias dos pós obtidos; determinação de características texturais como área superficial das partículas, volume e diâmetro médio dos poros por adsorção/dessorção de nitrogênio por meio do método BET.

2 | MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese do Aluminato de Zinco (ZnAl_2O_4)

O aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) nanoestruturado foi sintetizado utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Quantidades apropriadas dos reagentes de partida foram misturadas e transferidas para a autoclave de teflon no interior do micro-ondas da marca INOVTEC modelo RMW 1, utilizando uma frequência de $f=2,45\text{Hz}$ e potência de $P=900\text{W}$. A Figura 1 ilustra o equipamento utilizado para a obtenção de todas as amostras.

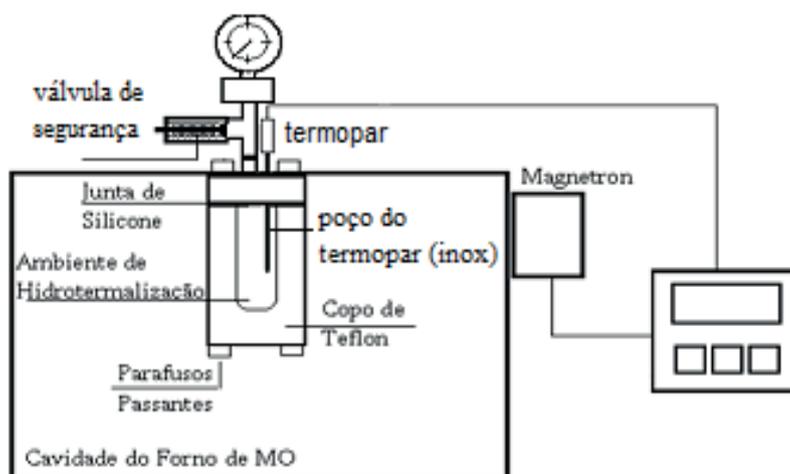


Figura 1. Esquema do reator hidrotérmico de micro-ondas utilizado na síntese, (Autor).

Para a obtenção do ZnAl_2O_4 foram utilizados como fontes de partida os precursores metálicos nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] e nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e como agentes mineralizadores hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_4OH) e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Inicialmente foram preparadas duas soluções uma de nitrato de alumínio de 7,5026g e a outra de nitrato de zinco 2,978g, ambas dissolvidas em 100mL de água destilada. Ambas foram submetidas à agitação por 15min, em seguida adicionados

os agentes mineralizadores. Os mesmos em quantidades apropriadas foram homogeneizados e transferidos para a autoclave de teflon no interior do reator do equipamento, a uma temperatura de 150 °C, por tempo de 15 min. Após o processo, foi observado a formação de um precipitado branco que posteriormente foi submetido a sucessivas lavagens até pH neutro. Em sequência o material foi coletado e transferido para uma estufa convencional, onde ficou por 12 horas a uma temperatura de 110°C até a secagem por completo. As amostras foram nomeadas de acordo com os agentes mineralizadores, onde se utilizou o hidróxido de sódio foi denominada de AlZnNa15, amônia AlZnNH15 e ureia ZAUrP0,15.

2.2 Caracterizações

2.2.1 Difração de Raios –X

As análises de difratogramas de raios-X . foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM – do Departamento de Química do CCEN na UFPB, Campus I, utilizando um Difratorômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, nas seguintes condições: 40 kV e 40 mA com radiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406$), a temperatura ambiente. Os dados foram obtidos na faixa de $2\theta = 5 - 85^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 2 segundos.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados a partir do alargamento dos picos mais intenso fazendo o uso da equação de Scherrer KLUNG, (1962) para todas as amostras. Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura do cristal, a mesma é representada pela equação 1. Onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios – X e θ representa o ângulo de Bragg. Os tamanhos de cristalito foram determinados usando o programa computacional Cristalito, utilizando o óxido de silício como padrão externo.

A cristalinidade relativa dos materiais obtidos foi medida através da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, utilizando o software Crystallinity, fornecido pelo fabricante do difratômetro “Shimadzu”.

O parâmetro de rede foi comparado utilizando os valores de 2θ teóricos e intensidades das fichas catalográficas dos materiais sintetizados, foi possível comparar com os valores experimentais na identificação dos picos dos difratogramas, os quais apresentaram os mesmos conjunto de planos (h k l) do pico correspondente ao da respectiva ficha JCPDS. Com os resultados experimentais de 2θ e respectivos índices (h k l) dos planos e intensidades dos picos, foi dada entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp – Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede.

2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos do $ZnAl_2O_4$ foram analisados por meio de MEV. A análise foi obtida em um equipamento Philips, XL30 FEG SEM, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE da Universidade Federal do Pernambuco – UFPE. Os pós foram dispersos em acetona e desaglomerados por ultrassom. Uma gota de suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta amostra, o qual foi recoberto com uma fina camada de ouro para realização da análise.

2.2.3 Análise Textural

A determinação da área superficial dos materiais obtidos com diferentes agentes mineralizadores foi realizada através do método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Telle (1938), (BET) visando determinar a área superficial específica do pó obtido. O método BET, se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa de (P/Po) de 0.05 a 0.30 (BRUNAUER et al. 1938). E o diâmetro dos poros foram determinados usando o método de BJH BARRET et al. (1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/Po igual a 0.096 cm³.g⁻¹.

2.3 Avaliação Catalítica

Para o teste catalítico foi realizada a reação de transesterificação utilizando como fonte lipídica o óleo de soja refinado e metanol. O mesmo foi realizado em um reator de aço inox, encamisado em outro reator de vidro de 50mL com agitação de 1000 RPM e pressão outógena. O procedimento foi conduzido a 180°C, com razão molar de óleo: álcool de 01h20min, 2% de catalisador (pó) em relação a massa do óleo e tempo de reação de 3 horas. O produto obtido ao final da reação separado elavado com água destilada e, em seguida, secagem em estufa a 105°C por 2 horas.

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

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 (A), (B) e (C), encontram-se os difratogramas de raios – X (DRX's). Observa-se que utilizando o agente mineralizador NaOH (Figura 2 A), não foi possível encontrar a fase desejada com pureza. No entanto, acordo os picos formados, nota-se nas fases espúrias, a maior parte já evidenciando o aparecimento da fase de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$). Com hidróxido de observou-se a formação de duplas

camadas de hidróxido de alumínio e zinco (LDH), como mostra a (Figura 2 B). CHEN et al. (2002), também observaram estas mesmas camadas na síntese deste material via hidrotermal convencional. Neste mesmo difratograma, observa-se a formação dos planos referentes ao aluminato de zinco, podendo inferir que se deve concentrar esforços em pesquisas futuras para obter este óxido misto por esta rota variando aumentando o tempo. O $ZnAl_2O_4$ puro só foi conseguido com a utilização de ureia como mineralizador (Figura 3 C). Este material não apresentou fases espúrias. Então, pode-se que foi possível obter este óxido misto de alumínio e zinco ($ZnAl_2O_4$) puro em bônimo tempo/temperatura relativamente baixos.

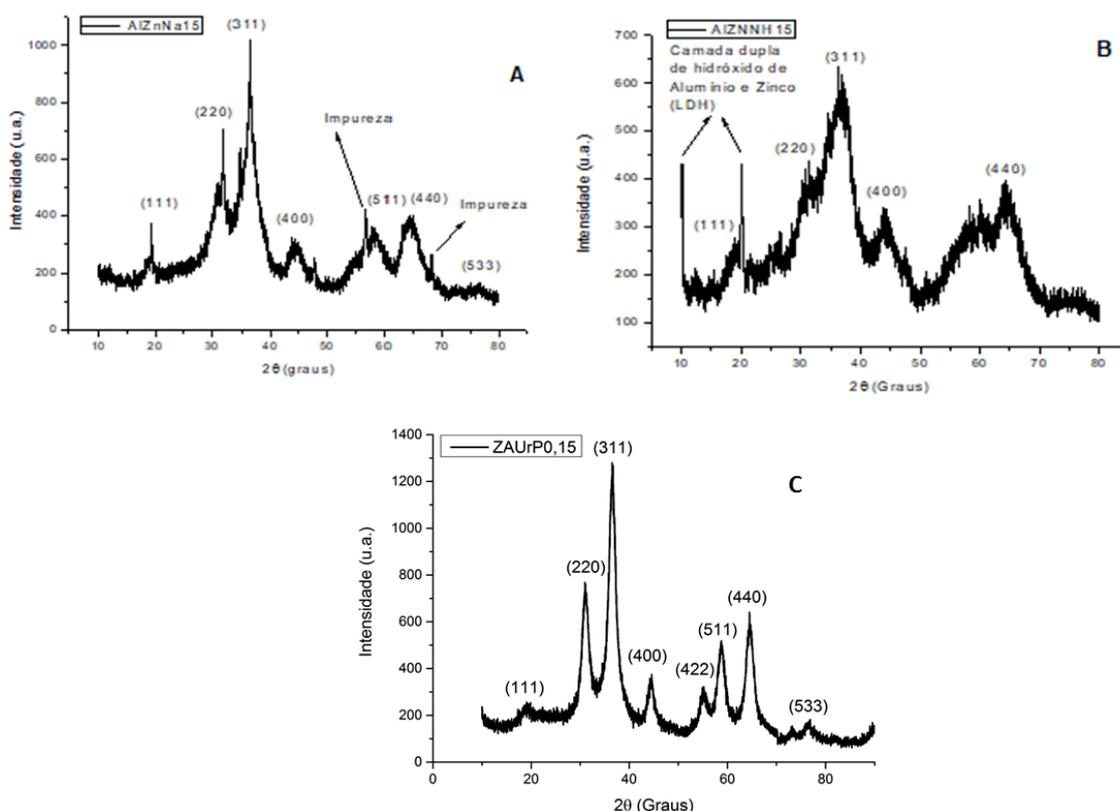


Figura 2 A. Difratograma de raios – X da amostra com agente mineralizador hidróxido de sódio. 2 B. Hidróxido de amônia. 2 C. Com uréia.

Referente os resultados de Tamanho de Cristalito (TC), Cristalinidade Relativa (CR), e parâmetro de rede da amostra ZAUrP0,5, que corresponde ao $ZnAl_2O_4$ puro, esta apresentou o tamanho de 5,04 nm, demonstrando ser um material de escala nanométrica e com uma cristalinidade relativa de 83.17%. De acordo com tamanho de cristalito em escala nanométrica, este valor (5,04 nm) mostra que este material é nanoestruturado. Quanto ao parâmetro da célula cúbica, este apresentou um valor de $a = 8,11456 \text{ \AA}$. Este valor foi ligeiramente superior ao da ficha padrão para o aluminato de zinco JCPDS 05-0669, cujo valor numérico é respectivamente $a = 8,0848 \text{ \AA}$. Devido às partículas serem muito pequenas, nanométricas, pode estar tensionando a rede dos metais e alterando ligeiramente este parâmetro de rede.

O resultado da morfologia do pó obtido através deste método para a amostra

ZAUrP0,15 foi realizado por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como expressa a Figura 3, que apresenta suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X de diferentes ângulos. Através da observação da micrografia ficou evidenciada a característica nanométrica do pó de aluminato de zinco obtido através do processo hidrotérmico assistido por micro-ondas. O material apresenta-se agregado e poroso. O material apresenta aglomerações menores adsorvidas em aglomerados maiores. Estas agregações de numerosas nanopartículas são de fácil desagregação, possivelmente, interligadas através das forças de Van der Waals.

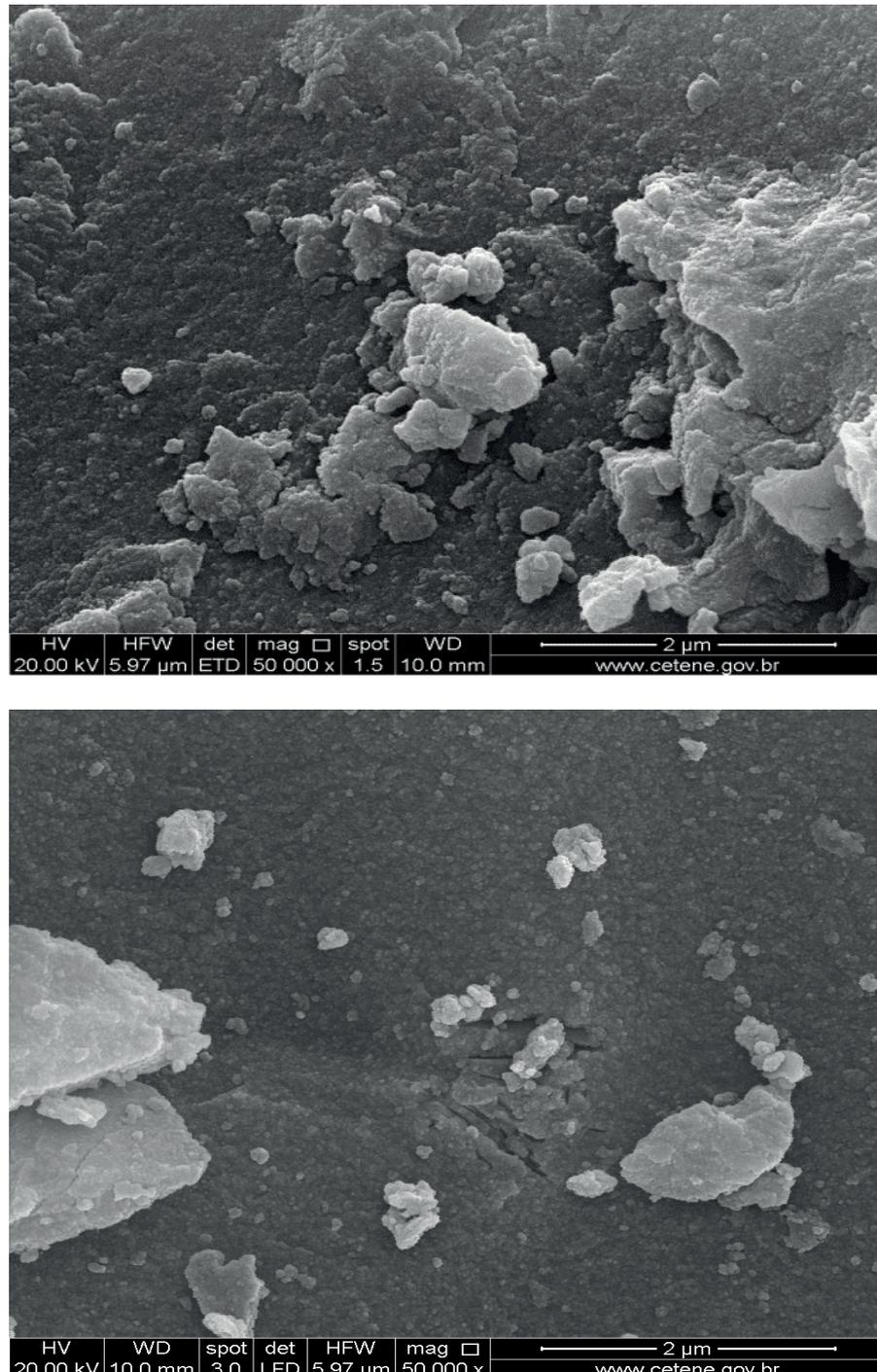


Figura 3. Morfologia do ZAUrP0,15 por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias apresentam suas respectivas imagens com um aumento de 50.000X em diferentes ângulos.

A Figura 4, ilustrada a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 referente a amostra ZAUrPO,15, cujas características estruturais do pó de aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) a partir dos dados de BET. De acordo com IUPAC SING, (1985) é classificada como uma mistura entre tipo I e IV. Este tipo de isoterma caracteriza materiais porosos com natureza predominante de poros do tamanho meso. Este resultado está de acordo como (Zawadzki et al. 2006).

O material apresenta uma alta área de superfície específica, o que podem estar correlacionadas com os tamanhos de cristalitos muito pequenos. Esta área obtida apresenta-se como uma das mais altas já reportadas na literatura para este material GIANNAKAS, (2007); WALERCZK, (2011); TIAN, (2009); ZHU, (2011), devido ao fato de o composto ter sido obtido a uma temperatura baixa quando comparado com outras metodologias de obtenção deste mesmo material COSTA, (2006); NIKUMBH, (2010); CHARINPANITKUL, (2009). ZAWADZKI et. al (2006), também obtiveram aluminato de zinco através do método HMO com área superficial alta ($220m^2.g^{-1}$), no entanto utilizou uma metodologia mais laboriosa, onde foi utilizado precursor o $Al_2(OH)_{6-x}(NO_3)_x$, o qual demandou 72 horas para ser preparado, além de aplicar uma temperatura mais elevada (mínima de $200^\circ C$).

O volume médio do poro foi entre $0.096 cm^3.g^{-1}$. Em outro trabalho com aluminato de zinco obtido também pelo método HMO, entretanto com a utilização de precursores diferentes, ZAWADZKI et. al (2006) obteve este material com volume de poro de $0.135cm^3.g^{-1}$. Apesar de este material apresentar alta área superficial, o volume médio dos poros apresentou-se levemente inferior quando comparado com o volume do poro de outros aluminatos de zinco WALERCZYK, (2011); GIANNAKAS, (2007). Isto pode estar relacionado ao tipo de precursor utilizado junto aos reagentes de partida.

O tamanho de poro foi de 3,27 nm. De acordo com FLORY (1953), a adsorção de nitrogênio (N_2) pode ser aplicada com o objetivo de avaliar os materiais porosos cujo tamanho dos poros seguem a seguinte classificação: i) diâmetros inferiores a 2nm são denominados de microporos, ii) diâmetros de poros entre 2-50nm são classificados como mesoporos e por último iii) acima de 50nm são denominados de macroporos. Com bases nesta referência e foi observado que o aluminato de zinco apresenta característica de um material mesoporoso, porém com poros bem próximos do limite superior da microporosidade. Este resultado de tamanho de poro está de acordo com os tamanhos de poros do $ZnAl_2O_4$ obtidos através do método solvotermal de micro-ondas (TASZAK, (2010) e hidrotérmico convencional (GRABOWSKA, 2006).

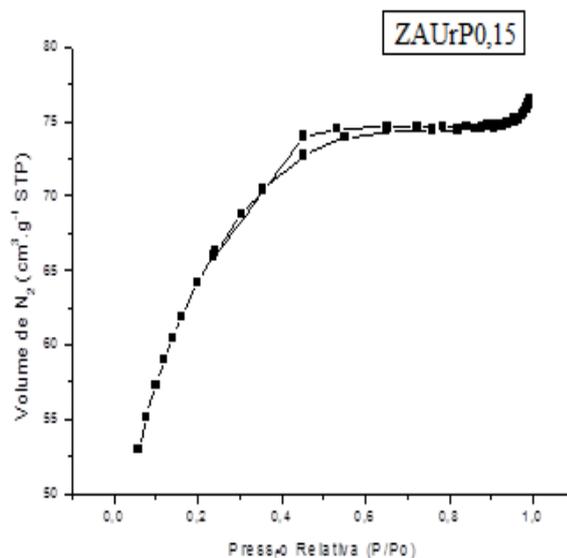


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para a amostra sintetizada.

O resultado do teste catalítico de bancada referente à amostra ZAUrP0,15, a única que formou o material desejado e puro está exposto na Tabela 1, sendo possível observar que a prova em branco teve um índice de conversão de 28,90% e a amostra testada apresentou um percentual de 54,45%, ou seja, o resultado aponta que este catalisador apresentou teor de éster superior ao experimento executado na ausência de catalisador, uma vez que o branco apresentou atividade inferior, o que possibilita inferir que o material em estudo possui atividade catalítica para obtenção de biodiesel (teor de éster metílico).

Amostras	Conversão (%)	S (m ² .g ⁻¹)	Tamanho do poro (nm)
Branco	28,90	-	-
ZAUrP0,15	54,45	226,4	3,27

Tabela 1. Resultados dos testes catalíticos da amostra ZAUrP0,15

4 | CONCLUSÃO

Através do método hidrotermal assistido por micro-ondas, pode-se afirmar que o aluminato de zinco (ZnAl₂O₄) obtido em condições de baixa temperatura e curto tempo de processamento, apresentou propriedades estruturais, morfológicas e texturais, satisfatória, quando utilizou o agente mineralizador ureia (CH₄N₂O).

Para o teste catalítico de bancada, o material obtido apresentou resultado promissor, podendo ser utilizado como catalisador na conversão de biodiesel.

É notória que a inovação no processo de sínteses, pode trazer material com novas características morfológicas e estruturais, algo muito importante a ser estudando, quando

parte-se para um leque de aplicações destes materiais, ressaltando a importância da continuidade deste trabalho para o desenvolvimento de novas características nestes materiais nonotecnológicos.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

CHEN, Z.; SHI, E.; LI, W.; ZHENG, Y.; WU, N. ZHONG, W. **Particle size Comparison of hydrothermally Synthesized Cobalt and Zinc aluminate Spinel**s. Journal of American Ceramic Society, vol. 85, nº123, p. 2949 – 2955, 2002.

FLORY, P. J., **“Principles of Polymer Chemistry”** - Cornell University Press: Ithaca, NY, Chapter IX; 1953.

GIANNAKAS, A. E.; LADAVOS, A. K.; ARNATAS, G. S.; POMONIS, P. J. **Surface properties, textural features and catalytic performance for NO + CO abatement of spinels Ma_2O_4 (M = Mg, Co and Zn) developed by reverse and bicontinuous microemulsion method**. Applied Surface Science, vol. 253, p.6969 – 6979, 2007.

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

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

NETO, A. N. R et al - **OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ESPINÉLIO $ZnAl_2O_4$** , (UFPA)-2008.

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

QUIRINO, M. R.; OLIVEIRA, M.; KEYSON, D.; NEIVA, L.; GAMA, L.; OLIVEIRA, L.; - **SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO ALUMINATO DE ZINCO**- Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.7.3,159–164- Campina Grande PB, 2012.

SING, K. S. W. ; EVVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, R. A.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T, Puer and Applied Chemistry, IUPAC **Recommendations**, vol. 57, Nº4, 603 p,1985.

STASZAK, W.; ZAWADZKI, M.; OKAL, M. **Solvothermal synthesis and characterization of**

nanosized zinc aluminate spinel used in iso-butane combustion. Journal of Alloys and Compounds, vol. 492, p.500-507, 2010.

STRINGHINI, F. M. **SÍNTESE DE ALUMINATO DE ZINCO (ZnAl₂O₄) PELO O MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA E O USO COMO CATALISADOR-** Dissertação de mestrado- Santa Maria-RS, 2013.

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

WALERCZYK, W.; ZAWADZKI, M. **Glycothermal Synthesis and Catalytic Properties of Nanosized Zn_{1-x}Co_xAl₂O₄ (x=0, 0.5, 1.0) Spinels in Phenol Methylation.** Catalysis Letters, vol. 141, p. 592-601, 2011.

WEI, X.; CHEN, D., **“SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED ZINC ALUMINATE SPINEL by sol-gel technique”**, materials letters, Vol. 60, pp. 823-827, 2006.

ZAWADZKI, M. **Synthesis on nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄).** Solid State Sciences, vol.8, p. 14-18, 2006.

ZHU, Z.; LI, X.; ZHAO, Q.; LIU, S.; HU, X.; CHEN, G. **Facile solution synthesis and characterization of porous cubic-shaped superstructure of ZnAl₂O₄.** Materials Letters, vol.65, p.194-197, 2011.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-195-4

