

Universidade Federal de Santa Catarina  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Graziela Guzi de Moraes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
CERÂMICAS DE NANOALUMINATO DE MAGNÉSIO  
(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) SINTETIZADO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO  
UTILIZANDO GLICERINA DO BIODIESEL COMO  
COMBUSTÍVEL**

Florianópolis  
2015



Graziela Guzi de Moraes

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS  
CERÂMICAS DE NANOALUMINATO DE MAGNÉSIO  
(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) SINTETIZADO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO  
UTILIZANDO GLICERINA DO BIODIESEL COMO  
COMBUSTÍVEL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis  
2015

Moraes, Graziela Guzi de

Produção e caracterização de espumas cerâmicas de nanoaluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) sintetizado por reação de combustão utilizando glicerina do biodiesel como combustível/Graziela Guzi de Moraes; orientador, Antonio Pedro Novaes de Oliveira. - Florianópolis, SC, 2015. 161 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Nanoaluminato de Magnésio. 3. Síntese por combustão. 4. Glicerina da biodiesel. 5. Cerâmicas celulares. I. Oliveira, Antonio Pedro Novaes. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS CERÂMICAS DE NANOALUMINATO DE MAGNÉSIO (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) SINTETIZADO POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO UTILIZANDO GLICERINA DO BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL**

Graziela Guzi de Moraes

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 26 de março de 2015.

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador - PGMAT

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Orientador - UFSC

Banca examinadora:

---

Prof. Dr. Murilo D. M.  
Innocentini  
(UNAERP)

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Vânia Caldas  
de Sousa  
(UFRGS)

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
(UFSC)

---

Prof. Dr. João Batista  
Rodrigues Neto  
(UFSC)

---

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan  
(UFSC)



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, fonte de toda graça e paz e a Santíssima Virgem mãe e consolo.

À toda minha família, especialmente meus pais (Carolina e Soli), minha irmã Elisângela, pelo incentivo e carinho, meus irmãos (Cristian, Bruno e André), meus sogros (Joana e Pedro) e marido Luiz Augusto, pelo amor e dedicação em todos os momentos da minha vida.

Ao professor orientador Antonio Pedro Novaes de Oliveira pela sua orientação e apoio demonstrados durante a realização deste trabalho.

Aos professores Dachamir Hotza e João Batista Rodrigues Neto pelo incentivo e conhecimento transmitido.

A professora Karina Donadel pelo apoio e amizade.

Aos professores Murilo Innocentini, Vânia Caldas de Sousa e Rafael Catapan, pela participação na banca examinadora e contribuição para o aprimoramento do trabalho.

À empresa Biopar - Bioenergia do Paraná, pela disponibilidade em forneceras glicerinas residuais utilizadas nesta pesquisa.

Aos meus exemplares bolsistas de iniciação científica, Luiza Bonin e Kaio Barp pela amizade, respeito e dedicação ao trabalho.

A Central de Análises da Engenharia Química (CAEQA), e ao professor Marco di Luccio, pela disponibilidade em realizar a análise da composição dos resíduos.

Um agradecimento especial aos professores Gustavo Micke e Lizandra Bretanha, do Laboratório de Eletroforese Capilar (LABEC) no Depto. de Química (UFSC), pela amizade e disponibilidade na realização de ensaios de eletroforese capilar, essenciais para a realização deste trabalho.

Ao Professor Celso Peres Fernandes e aos alunos Denise Kronbauer e Marcelo Rosa, pela realização dos ensaios de microtomografia no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT).

Ao professor Amir A.M.de Oliveira Jr. e aos alunos Renzo Figueroa e Gabriel Hoffmann, pela colaboração na realização dos testes nos queimadores porosos realizados no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET).

A todos os meus colegas e amigos dos laboratórios da UFSC: CERMAT, LABMAT, LCME e POLICOM que possibilitaram a realização de análises e uso de materiais, contribuindo consideravelmente para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

A todos os colegas e amigos do laboratório VITROCER, Francielly R. Cesconeto, Sabrina Arcaro, Bianca Maia, Marcelo Souza, Alexandre B.Teixeira, Luiza B. Teixeira, Viviane Kettermann e Caroline Martendal, pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho.

As amigas especiais Tatiana Pineda, Ida Favarin Pozzobom, Verônica Arguello, Priscila Lemes, Denise Kronbauer, Mayka Schmitt, Carla F. dos Santos e Anelise Carvalho, pelo apoio, amizade, carinho e respeito que encontrei em cada uma em todos os momentos.

A Universidade Federal de Santa Catarina, ao Departamento de Engenharia Mecânica, e seus colaboradores, que direta ou indiretamente contribuíram para o aprendizado e desenvolvimento do acadêmico.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, coordenadores, professores e colaboradores.

Ao Projeto FAPESC/CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9) pelo apoio financeiro e concessão de bolsa de doutorado.



*A paciência tudo alcança,  
Quem a Deus tem,  
Nada lhe falta:  
Só Deus basta.*

*Eleva o pensamento, ao céu sobe,  
Por nada te angusties, nada te perturbe.  
E, venha o que vier, nada te espante.  
Vês a glória do mundo? É glória vã;  
Nada tem de estável, Tudo passa.*

*Deseje as coisas celestes,  
Que sempre duram;  
Fiel e rico em promessas,  
Deus não muda.  
Quem a Deus tem,  
Mesmo que passe por momentos difíceis;  
Sendo Deus o seu tesouro, nada lhe falta:  
Só Deus basta.*

*Santa Teresa D'Avila*



## RESUMO

Nanoaluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) foi sintetizado com sucesso por reação de combustão em solução, utilizando como combustíveis glicerinas loira e bruta, provenientes do biodiesel. O aluminato de magnésio obtido, em pó, foi preparado utilizando-se duas rotas de processamento denominadas de aquecimento convencional e aquecimento rápido. As etapas iniciais foram as mesmas, isto é, os precursores,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , em proporção molar de 2:1, foram dissolvidos em 20% (em massa) de água deionizada e submetidos a agitação magnética, com aquecimento a 70 °C até o início da reação, com a adição dos combustíveis. No aquecimento convencional foram utilizados como combustíveis sacarose, glicerina pura, glicerina loira, glicerina loira seca por 24h, glicerina loira seca por 24h +gel, gel e glicerina bruta. No aquecimento rápido, os combustíveis utilizados foram glicerina loira e bruta. As espumas cerâmicas foram produzidas por dois métodos, isto é, a termoespumação e a réplica polimérica, utilizando a mesma suspensão base. Os pós e as espumas produzidas foram caracterizados do ponto de vista de suas propriedades macro e microestruturais e de suas propriedades mecânicas e térmicas. Os resultados mostraram que somente o pó produzido por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível, apresentou fase única formada de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Este pó apresentou tamanhos (diâmetros) de partículas primárias ou cristalitos de 9 nm e área superficial de 112  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . As espumas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  produzidas por réplica e termoespumação (queimadas a 1600 °C/120 min, usando pó calcinado a 900 °C/120 min) apresentaram porosidades de 94% e 97% e resistência mecânica de 1,0 e 0,10 MPa, respectivamente. Estas espumas, aplicadas como queimadores porosos, operaram em condições semelhantes à queimadores porosos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para um único ciclo térmico.

**Palavras-chave:** Nanoaluminato de magnésio, síntese por combustão, glicerina do biodiesel, cerâmicas celulares.



## ABSTRACT

Nanosized magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) was successfully synthesized by combustion reaction in solution using as fuels crude and blonde glycerin from the biodiesel. The magnesium aluminate powder obtained was prepared using two processing routes called conventional heating and fast heating. The initial steps are the same, i.e., precursors,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in molar ratio of 2:1 were dissolved in 20% (by weight) of deionized water and subjected to magnetic stirring with heating at  $70^\circ\text{C}$  until the reaction has started with the addition of fuels. In conventional heating saccharose, pure glycerin, blonde glycerin, blonde glycerin dried for 24 hours, blonde glycerin dried for 24 hours + glycerin gel, gel and crude glycerin were used as fuels. In the fast heating, the blonde and crude glycerins were used as fuels. Ceramic foams were produced by two methods, i.e., thermal foaming and by the replication method using the same base suspension. The powders and the ceramic foams produced were characterized from the point of view of their macro and microstructural properties and their mechanical and thermal properties. The results showed that only the powder produced by fast heating using blonde glycerin as fuel, showed the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single phase. This powder had sizes (diameters) of primary particles or crystallites of 9 nm and surface area of  $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . The  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foams produced by the thermal foaming and the replication method (fired at  $1600^\circ\text{C}/120 \text{ min}$  using powders calcined at  $900^\circ\text{C}/120 \text{ min}$ ) had porosity of 94% and 97% and mechanical strength of 1.0 to 0.10 Mpa, respectively. These ceramic foams, applied as porous burners, operated under conditions similar to porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  burners for a single thermal cycle.

**Keywords:** Nanosized magnesium aluminate, synthesis by combustion, biodiesel glycerin, cellular ceramics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de rotas de processamento por réplica.....	35
Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da espumação. ...	36
Figura 3: Desenho esquemático do processo de combustão em meios porosos. ....	38
Figura 4: Queimador poroso radiante.....	39
Figura 5: Células unitárias cúbicas do espinélio. ....	41
Figura 6: Reação de transesterificação. ....	50
Figura 7: Fluxograma do processo de transesterificação. ....	51
Figura 8: Métodos tecnológicos de reciclagem da glicerina em forma bruta. ....	55
Figura 9: Vias de reação e os produtos obtidos na combustão do glicerol. .	56
Figura 10: Curva de perda de massa (ATG) de glicerina pura, glicerina bruta, glicerina pura com adição de 10% de água e glicerina pura com adição de 10% de metanol.....	57
Figura 11: Fluxograma do processo de produção do $MgAl_2O_4$ .....	73
Figura 12: Fluxograma de preparação das suspensões e espumas. ....	75
Figura 13: Largura a meia-altura da intensidade máxima (FWHM). ....	80
Figura 14: Fotografias mostrando a bancada de testes utilizada. ....	84
Figura 15: Variação de temperatura de chama adiabática em função da razão molar de combustíveis sacarose, glicerina e glicerina + ácidos graxos + metanol. ....	87
Figura 16: Rendimento e perda ao fogo em função da temperatura de reação. (a) glicerina pura; (b) sacarose; (c) glicerina loira (seca por 24h + gel); (d) glicerina loira (seca por 24h); (e) glicerina loira; (f) glicerina loira (aquecimento rápido); (g) gel; (h) glicerina bruta e (i) glicerina bruta (aquecimento rápido). ....	89
Figura 17: Difratoograma de raios X de amostras de pós calcinados a 800 °C/ 120 min e sintetizados com diferentes combustíveis. (a) sacarose; (b) glicerina pura; (c) glicerina loira; (d) gel; (e) glicerina bruta.....	92
Figura 18: Difratoograma de raios X de amostras de pós calcinados a 800 °C/120 min, utilizando diferentes combustíveis Por aquecimento rápido: (a) glicerina loira, e por aquecimento convencional: (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (seca por 24h) e (d) glicerina loira (seca por 24h) + gel. ....	93
Figura 19: Difratoograma de raios X de pós obtidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira e calcinados a: (a <sub>1</sub> ) 600 °C (a <sub>2</sub> ) 700 °C (a <sub>3</sub> ) 800 °C e (a <sub>4</sub> ) 900 °C por 120 min.....	95
Figura 20: Difratoograma de raios X de pós obtidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina bruta e calcinados a: (a1) 600 °C (a2) 700 °C (a3) 800 °C (a4) 900 °C e (a5) 1000 °C por 120 min. ....	96
Figura 21: Micrografia (FEG-MEV) dos pós obtidos por aquecimento convencional, usando como combustível: (a) sacarose, (b) glicerina loira	

seca por 24 h + gel, (c) glicerina pura, (d) gel, (e) glicerina loira e (g) glicerina bruta. Por aquecimento rápido: (f) glicerina loira e (h) glicerina bruta. ....	98
Figura 22: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos com diferentes combustíveis, por aquecimento convencional: (a) sacarose; (b) glicerina pura; (c) glicerina bruta; (d) gel; (e) glicerina loira. ....	100
Figura 23: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos por aquecimento convencional com os combustíveis: (e <sub>1</sub> ) glicerina loira,(e <sub>2</sub> ) glicerina loira seca por 24h,(e <sub>3</sub> )glicerina loira seca por 24h + gel. Por aquecimento rápido: (e <sub>4</sub> ) glicerina loira. ....	101
Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos utilizando glicerina bruta: (f <sub>1</sub> ) por aquecimento convencional e (f <sub>2</sub> ) por aquecimento rápido.....	102
Figura 25: Micrografias (MET) dos pós produzidos por aquecimento rápido após calcinação a 900°C/ 120 min utilizando diferentes combustíveis: (a) glicerina loira e (b) glicerina bruta. ....	104
Figura 26: Densidade teórica (em %) obtida por picnometria de pós calcinados a 900°C/120 min, usando como combustíveis: (a) sacarose, (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (aquecimento rápido), (d) glicerina bruta e (e) glicerina bruta (aquecimento rápido). ....	105
Figura 27: Tamanhos de cristalitos em função da área superficial dos pós calcinados a 900°C/120min, produzidos com diferentes combustíveis: (a) gel; (b) sacarose; (c) glicerina bruta; (d) glicerina loira; (e) glicerina loira aquecimento rápido e (f) glicerina bruta aquecimento rápido. ....	107
Figura 28: ATD/ATG do pó de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> como sintetizado após secagem a 100 °C/120 min. ....	108
Figura 29: ATD/ATG da glicerina loira residual. ....	109
Figura 30: Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) do pó calcinado a 900°C/120 min, produzido a partir de glicerina bruta. ....	110
Figura 31: Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) da glicerina bruta residual. ....	110
Figura 32: Curvas de pós calcinados a 900°C/120 min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis: (a <sub>1</sub> ) glicerina loira, (a <sub>2</sub> ) glicerina loira (aquecimento rápido), (b <sub>1</sub> ) glicerina bruta e (b <sub>2</sub> ) glicerina bruta (aquecimento rápido).....	111
Figura 33: Fotografia mostrando frascos de vidro contendo amostras submetidas a eletroforese capilar de pós obtidos por diferentes combustíveis. (a) glicerina loira e (b) glicerina bruta. ....	114
Figura 34: Ensaio de TRAP de gases. a) início do ensaio e b) durante a reação, a 70°C. ....	115



Figura 35: Fotografia mostrando frascos de vidro com os materiais coletados no ensaio de TRAP de gases das reações por combustão, utilizando diferentes combustíveis, após adição do indicador. (a) resíduo glicerina loira; (b) meio reacional (reação com glicerina loira); (c) gases emitidos (reação com glicerina loira); (d) resíduo glicerina bruta; (e) meio reacional (reação com glicerina bruta) e (f) gases emitidos (reação glicerina bruta). .....	116
Figura 36: Espectros de infravermelho (IFTR), da glicerina loira residual, adquiridos em diferentes temperaturas. ....	117
Figura 37: Espectros de infravermelho (IFTR) do pó obtido por reação de combustão, utilizando a glicerina loira como combustível após secagem a 100 °C/120min, adquiridos em diferentes temperaturas. ....	118
Figura 38: Espectros de infravermelho (IFTR) da glicerina bruta residual, adquiridos em diferentes temperaturas. ....	118
Figura 39: Espectros de infravermelho (IFTR) do pó obtido por reação de combustão, utilizando a glicerina bruta após secagem a 100°C/120min, adquiridos em diferentes temperaturas. ....	119
Figura 40: Densidade relativa de compactos de pós queimados a diferentes temperaturas. ....	120
Figura 41: Micrografias (MEV) de compactos de pós sinterizados a 1600 °C/120min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis: (a,b) glicerina loira, (c,d) glicerina loira (aquecimento rápido),(e,f) glicerina bruta e (g,h) glicerina bruta (aquecimento rápido). ....	121
Figura 42: Curvas de potencial zeta de pós calcinados sintetizados utilizando glicerina loira como combustível e dispersos em solução aquosa (1% em massa). ....	123
Figura 43: Curvas de viscosidade aparente em função da adição de diferentes dispersantes. ....	124
Figura 44: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, para diferentes frações de adição de mistura de gliceras sem aquecimento e aquecidas a 70 °C por 15 e 30 min. ....	125
Figura 45: Viscosidade aparente das suspensões com diferentes teores de dispersante sem aquecimento e suspensões com 100% de glicerina e aquecimento por 15 e 30 min. ....	126
Figura 46: Micrografias (MEV) de espuma de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (a) queimada a 1600 °C/120 min, (b) detalhe da parede celular (strut), (c) imagem binarizada, gerada por software IMAGE J®. ....	127
Figura 47: Micrografias (MEV) de espuma cerâmica (superfície de amostra fraturada) queimada a 1600 °C/120 min (a) detalhe (b). ....	128
Figura 48: Micrografias (MEV) de espuma queimada a 1600°C/120 min, mostrando a microestrutura das paredes celulares (a) detalhe (b). ....	129
Figura 49: Micrografia (MEV) evidenciando uma camada mais densa na superfície de espuma queimada a 1600 °C/120 min. ....	130

Figura 50: Curvas de porosidade (a), função conectividade (b), de espumas queimadas a 1600°C/120 min.....	131
Figura 51: Distribuição de tamanhos de poros das espumas queimadas a 1600°C/120 min. ....	132
Figura 52: Fotografias mostrando os testes das espumas como queimadores radiantes, obtidas: pelo método da réplica (a) espuma, (b) ignição do queimador, (c) estabilização da chama dentro da estrutura porosa; pelo método da termoespumação (d) espuma, (e) ignição do queimador, (f) estabilização da chama dentro da estrutura porosa.....	133
Figura 53: Temperatura superficial em função da velocidade da chama, $u_{ch}$ , (cm/s). ....	134
Figura 54: Micrografias (MEV) das espumas obtidas por (a) réplica, (b) termoespumação, após os testes como queimadores radiantes.....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espumas produzidas com $MgAl_2O_4$ e $Al_2O_3$ por vários métodos. ....	37
Tabela 2: Propriedades de materiais utilizados em queimadores porosos radiantes (FUESSEL et al., 2011; SAMUI et al., 2014).....	41
Tabela 3: Propriedades do aluminato de magnésio $MgAl_2O_4$ (SCHLICHT, 1983; SHACKELFORD & DOREMUS, 2008; WILKERSON et al., 2013; RAMISETTY et al., 2013).....	42
Tabela 4: Artigos relacionados à síntese por combustão em solução para obtenção de $MgAl_2O_4$ e espinélios com diversos combustíveis. ....	46
Tabela 5: Propriedades do glicerol (MORRISON, 1994). ....	52
Tabela 6: Produtos da combustão da glicerina pura, glicerina pura com adição de 20% de água, gás natural e diesel.....	60
Tabela 7: Produtos da combustão da glicerina bruta, loira ou com adição de gordura e frituras. ....	61
Tabela 8: Composição das glicerinas residuais: glicerina loira fornecida por BIOPAR e glicerina bruta conforme teste realizados por Carvalho et al., (2012).....	66
Tabela 9: Dados termodinâmicos (PERRY, SMITH et al., 2007; PUROHIT et al., 2001). ....	70
Tabela 10: Temperaturas e número de moles de gases calculados.....	88
Tabela 11: Composições químicas obtidas por fluorescência de raios X (FRX) dos diferentes pós produzidos. ....	91
Tabela 12: Teor de $MgAl_2O_4$ e $MgO$ (% formação da fase), após calcinação a 800 °C/120 min, utilizando diferentes combustíveis. ....	93
Tabela 13: Teor de $MgAl_2O_4$ e $MgO$ (% de formação da fase), após calcinação a 800 °C/120 min, utilizando diferentes combustíveis. ....	94
Tabela 14: Teor de $MgAl_2O_4$ e $MgO$ (% de formação da fase), após calcinação a 900 e 1000 °C por 120 min, utilizando, glicerina bruta como combustível. ....	96
Tabela 15: Tamanhos (diâmetros médios) de partículas secundárias obtidos por (MEV-FEG).....	99
Tabela 16: Tamanhos de cristalitos e deformação de rede, calculados pela técnica de difração de raios X e com a utilização da equação de Scherrer para os pós obtidos, calcinados a 900 °C/ 120 min utilizando diferentes combustíveis. ....	104
Tabela 17: Área superficial específica dos pós calcinados a 900 °C/120 min obtidos com diferentes combustíveis. ....	106
Tabela 18: Coeficientes de expansão térmica dos compactos de pós obtidos por diferentes rotas e utilizando diferentes combustíveis, queimados a 1600 °C/ 120 min. ....	112
Tabela 19: Condutividade térmica dos compactos de pós obtidos por	

diferentes rotas e combustíveis, queimados a 1600 °C/ 120 min. ....	113
Tabela 20: Condutividade térmica das espumas produzidas por réplica e termoespumação, queimadas a 1600 °C/ 120 min.....	113
Tabela 21: Resistência à compressão das espumas produzidas por réplica e termoespumação.....	132
Tabela 22: Parâmetros de teste (otimizados) do queimador poroso. ....	135

## LISTA DE SÍMBOLOS

$(\varphi)$	Razão de equivalência(adimensional)
$(f)$	Razão combustível/ar (adimensional)
$(f/s)$	Razão combustível/ar avaliada em condições estequiométricas (adimensional)
$(\rho_{rel})$	Densidade relativa (adimensional)
$(\rho_{ap})$	Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$(\rho_{real})$	Densidade teórica ou real ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$(\varepsilon)$	Porosidade
$(\lambda)$	Comprimento de onda da radiaçãoX ( $\text{\AA}$ )
$(\theta)$	Ângulo de Bragg ( $^\circ$ )
$(\gamma)$	Taxa de cisalhamento ( $\text{s}^{-1}$ )
$(\eta)$	Viscosidade aparente (Pa.s)
$(\tau)$	Tensão de cisalhamento (Pa)
$(\zeta)$	Potencial zeta (mV)
$(k)$	Condutividade térmica ( $\text{W}/\text{m.K}$ )

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(ANP)	Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
$(A_t)$	Área da seção transversal do queimador ( $\text{mm}^2$ ).
(B)	Largura total a meia-altura da linha da intensidade máxima ( $^\circ$ )
(CETL)	Coefficiente de expansão térmica linear ( $\text{K}^{-1}$ )
(d)	Tamanho de cristalito (nm)
(EPA)	Environmental Protection Agency – USA
(FDA)	Food and drug administration –USA
(FWHM)	Full width at half maximum ( $^\circ$ )
Glicerina USP	United States Pharmacopeia (95% Glycerol)

(GRAS)	Generally regarded as safe
(IMAGE J®)	Software de análise de imagens
(IMAGO®)	Software de análise de imagens
( $I_{(MgAl_2O_4)}$ )	Intensidade da reflexão mais intensa de $MgAl_2O_4$
( $I_{(MgO)}$ )	Intensidade da reflexão mais intensa de $MgO$
( $I_{(Al_2O_3)}$ )	Intensidade da reflexão mais intensa de $Al_2O_3$
(IEA)	Agência internacional de energia
(IFTR)	Espectros de infravermelho
(ma)	Fluxos mássicos de ar (L/min)
(mc)	Fluxos mássicos de combustível (L/min)
(MEV)	Microscopia eletrônica de varredura
(MEV-FEG)	Microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo
(MET)	Microscopia eletrônica de transmissão
(PIE)	Ponto isoelétrico
(PPI)	Número de poros por polegada linear
(REC)	Região de estabilização de chama
(RP)	Região de pré-aquecimento
(SBRT)	Serviço brasileiro de resposta técnicas
(SCS)	Síntese por combustão em solução
(Tg)	Temperatura dos gases (°C)
(Ts)	Temperatura do sólido (°C)
( $u_{ch}$ )	Velocidade de chama (cm/s)
(Vg)	Vazão volumétrica dos gases (L/min)

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>33</b>
2.1. OBJETIVO GERAL.....	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>35</b>
3.1. MATERIAIS CELULARES .....	35
3.2. QUEIMADORES POROSOS .....	37
3.2.1. <i>Razão de equivalência e estabilidade de chama</i> .....	40
3.2.2. <i>Materiais utilizados nos queimadores porosos radiantes</i> ..	40
3.3. ESPINÉLIO ALUMINATO DE MAGNÉSIO (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).....	41
3.4. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO .....	43
3.5. BIODIESEL: CONCEITO E PRODUÇÃO .....	48
3.6. GLICERINA: CONCEITO E APLICAÇÕES .....	52
3.6.1. <i>Combustão da glicerina</i> .....	56
3.7. PRINCIPAIS POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO	62
3.7.1. <i>Óxidos de Nitrogênio</i> .....	62
3.7.2. <i>Monóxido de Carbono</i> .....	62
3.7.3. <i>Acroleína</i> .....	63
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
4.1. SELEÇÃO DE MATERIAIS .....	65
4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	67
4.2.1. <i>Estequiometria da reação</i> .....	67
4.2.2. <i>Síntese dos pós precursores</i> .....	72
4.2.2.1. Aquecimento convencional.....	72
4.2.2.2. Aquecimento rápido.....	72
4.2.3. <i>Preparação de compactos de pós</i> .....	74
4.2.4. <i>Preparação de suspensões cerâmicas e espumas</i> .....	74
4.2.4.1. Preparação das suspensões cerâmicas .....	76
4.2.4.2. Preparação de espumas cerâmicas.....	76
4.2.5. <i>Processo de queima</i> .....	77
4.3. CARACTERIZAÇÃO.....	77
4.3.1. <i>Análises químicas e físicas</i> .....	77
4.3.1.1. Fluorescência de raios X.....	77
4.3.1.2. Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)	77
4.3.1.3. Espectroscopia do Infravermelho.....	78
4.3.1.4. Análise dilatométrica (Dil).....	78
4.3.1.5. Coeficiente de expansão térmica.....	78

4.3.1.6.	Condutividade Térmica .....	79
4.3.1.7.	Análise granulométrica.....	79
4.3.1.8.	Tamanho do cristalito e deformação de rede .....	79
4.3.1.9.	Determinação das densidades .....	80
4.3.1.1.	Eletroforese Capilar.....	81
4.3.1.2.	Área de superfície específica .....	81
4.3.1.3.	Reologia .....	82
4.3.2.	<i>Análise Estrutural e Microestrutural</i> .....	82
4.3.2.1.	Análise Cristalográfica .....	82
4.3.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	83
4.3.2.3.	Microscópio eletrônico de transmissão (MET).....	83
4.3.2.4.	Microtomografia.....	83
4.3.3.	<i>Comportamento Mecânico</i> .....	84
4.3.4.	<i>Teste de operação dos queimadores</i> .....	84
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>87</b>
5.1.	TEMPERATURAS DAS REAÇÕES, GASES GERADOS ERENDIMENTO .....	87
5.2.	COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	90
5.3.	ANÁLISE CRISTALOGRAFICA DOS MATERIAIS ESTUDADOS .....	92
5.4.	MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, AGLOMERADOS E AGREGADOS .....	97
5.5.	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA .....	99
5.6.	TAMANHOS DE CRISTALITOS .....	103
5.7.	DENSIDADE TEÓRICA .....	105
5.8.	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA .....	106
5.9.	ANÁLISES TÉRMICAS .....	107
5.10.	CONDUTIVIDADE TÉRMICA .....	113
5.11.	ELETROFORESE CAPILAR E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	114
5.12.	COMPORTAMENTO DE COMPACTOS DE PÓS DURANTE QUEIMA.....	119
5.13.	REOLOGIA.....	122
5.14.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA - RÉPLICA .....	126
5.15.	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA - TERMOESPUMAÇÃO .....	127
5.16.	COMPORTAMENTO MECÂNICO.....	132
5.17.	TESTES COMO QUEIMADORES RADIANTES .....	133
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>137</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>139</b>



<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>141</b>
<b>ANEXO .....</b>	<b>159</b>



## 1. INTRODUÇÃO

Preocupações atuais sobre as mudanças climáticas e o uso crescente de combustíveis fósseis, levam a um interesse em fontes de energia renováveis, como também a pesquisa de tecnologias para aumentar a eficiência e diminuir as emissões de gases poluentes. Neste sentido, as investigações sobre combustão em meios porosos a altas temperaturas, especificamente os queimadores porosos, tem sido desenvolvidas visando os processos industriais onde a demanda térmica requerida depende da troca de calor por radiação, com aplicações em aquecimento de ambientes, preparação de alimentos, processos industriais de secagem, fabricação de vidro e aço, entre outros (MARSCHALLEK *et al.*, 2008; TIERNEY & HARRIS, 2009).

Os queimadores porosos radiantes são compostos de estruturas celulares cerâmicas ou metálicas dentro das quais a reação de combustão ocorre. Promovem o pré-aquecimento das misturas de ar +combustível que estabilizam a chama e aumentam sua temperatura, além de produzir baixas emissões de CO, NO<sub>x</sub>, HC, (TRIMIS *et al.*, 1997; RØRTVEIT *et al.*, 2002). Um dos aspectos relevantes no desempenho de um queimador são os materiais que o constituem. Estes devem apresentar de forma geral, alta estabilidade térmica, refratariedade e alta condutividade térmica. Os principais materiais utilizados em queimadores porosos e suas respectivas propriedades térmicas como temperaturas de trabalho, coeficientes de expansão térmica e condutividades térmicas, são respectivamente: SiC (1600 °C;  $5,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1000 °C; 2 W/m.K a 25 °C), ZrO<sub>2</sub> (1800 °C;  $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1000 °C; 1 W/m.K a 25°C) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1900 °C;  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1000°C; 5 W/m.K a 25°C) (FUESSELE *et al.*, 2011).

Um material alternativo para a produção de queimadores porosos, é a estrutura tipo espinélio, sobre o qual ainda, aparentemente, não foi reportada aplicação nesta área de pesquisa. Neste contexto, o aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) apresenta elevado ponto de fusão (2135°C), resistência mecânica a altas temperaturas, inércia química, resistência ao choque térmico, baixa condutividade térmica (5 W/m.K) a 1200 °C e baixo coeficiente de expansão térmica ( $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 1300 K - SAMUI *et al.*, 2014).

De fato, ele tem sido aplicado em diversos segmentos do mercado tais como militar, aeroespacial e lasers, principalmente por causa da facilidade de sua fabricação e durabilidade. Os custos de produção ainda

são considerados altos e são um obstáculo para a sua implantação em larga escala (RAMISETTY *et al.*, 2013). Recentemente, vários métodos químicos por via úmida têm sido utilizados para a preparação de pós puros de  $MgAl_2O_4$  tais como co-precipitação, sol-gel, liofilização, pirólise por pulverização, síntese mecanoquímica e síntese por combustão (KATANIC-POPOVIC *et al.*, 1991; BICKMORE *et al.*, 1996; YE & TROCZYNSKI, 2005; GANESH *et al.*, 2005; SABERI *et al.*, 2009).

A síntese por combustão tem se revelado uma alternativa interessante na produção de  $MgAl_2O_4$  por diminuir a temperatura de sinterização, mantendo as propriedades tecnológicas do espinélio produzido como alta área superficial, menores tamanhos de cristalitos e partículas nanoestruturadas. Dentre estes métodos, a síntese por combustão em solução (SCS) consiste em adicionar um combustível orgânico em uma solução aquosa contendo um sal de metal (oxidante), principalmente nitratos, em temperaturas moderadas de 150-200 °C. A adição de um combustível (reduzidor) faz a mistura ferver e, em seguida se inflama quando uma reação exotérmica redox, autossustentável e muito rápida ocorre, resultando, geralmente, em um sólido amorfo intermediário denominado de como-sintetizado. Sua vantagem reside na reação exotérmica entre os reagentes, que fornece o calor necessário à síntese, reduzindo a quantidade de calor fornecida por uma fonte externa. Este processo utiliza menos energia que processos de reação do estado sólido. O tempo curto de duração da reação e a formação de gases contribuem para inibir o crescimento das partículas, permitindo a formação de nanopartículas com elevada área superficial específica e controle no tamanho de cristalito (MANOHARAN& PATIL, 1992; BHADURI *et al.*, 1998; BIAMINO& BADINI, 2004; MUKASYAN *et al.*, 2007).

A eficácia da síntese por combustão depende de alguns parâmetros, tais como tipo de combustível, chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível/oxidante e composição química dos reagentes precursores. Os combustíveis mais utilizados na reação por combustão em solução são classificados com base na sua estrutura química, isto é, o tipo de grupos reativos (por exemplo, amino ( $-NH_2$ ), hidroxila (OH) e carboxila ( $-COOH$ )) ligados à cadeia carbônica (WU *et al.*, 2006). Alguns dos principais combustíveis são: a glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), a ureia  $[(NH_2)_2CO]$  e a sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) (ALINEJAD, 2008; IANOS *et al.*, 2008; SABERI *et al.*, 2009; TROIA *et al.*, 2009; ALVAR *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2011; IANOS & BARVINSCHI, 2011; NUERNBERG *et al.*, 2012;

KHACHATOURIAN *et al.*, 2012). Outro composto que tem sido pesquisado como combustível para a síntese por combustão é a glicerina pura, usado na produção de  $Y_3Al_5O_{12}$  (PILLAI *et al.*, 1996),  $LaMnO_3$  (SPECCHIA *et al.*, 2004);  $LiNiVO_4$  (VIVEKANANDHAN *et al.*, 2004) e  $BaCeO_3$  e  $CeO_2$  (MEDVEDEV *et al.*, 2013).

Porém, existe uma modalidade de glicerina residual sobre a qual não foram encontradas referências de aplicação como combustível na síntese por combustão. Este composto é subproduto da rota tecnológica de transesterificação para produção do biodiesel, denominada glicerina bruta (20 a 50% de glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais). Após processos de neutralização, reação de hidrólise dos sabões e destilação do álcool não reagido, este composto passa a ser denominado de glicerina loira (80% de glicerol, água, álcool, sabão e traço de sais) (COSTA, 2008; CUBAS, 2010). Esse subproduto não tem um mercado definido, por isso está passível de um descarte inadequado. Cabe ressaltar que a cada  $90\text{ m}^3$  de biodiesel produzido por transesterificação, são gerados, aproximadamente,  $10\text{ m}^3$  de glicerina (Ministério de Minas e Energia - MME, 2011). Por consequência, a geração de glicerina oriunda da produção de biodiesel chegou a 250 milhões de litros em 2010 com a introdução do B5 (adição obrigatória de 5% de biodiesel), tornando o excedente gerado muito superior ao consumo e produção nacional que é de aproximadamente 35 a 40 milhões de litros (bidestilada, 99,5%). Por isso, torna-se importante investigar soluções economicamente viáveis para a transformação da glicerina em produtos de maior valor agregado (ANP, 2011).

A cada dia surgem novos produtos e processos a partir do glicerol. No entanto, os processos de destilação da glicerina são caros e exibem baixo rendimento (SLINN *et al.*, 2008). Assim, um dos métodos mais simples para a utilização da glicerina bruta é a sua combustão, uma vez que não requer qualquer purificação, o que aumentaria os custos do método (STELMACHOWSKI, 2011).

A combustão do glicerol apresenta algumas características que dificultam o processo, como: elevado ponto de autoignição, viscosidade elevada e a emissão de substâncias altamente tóxicas (METZGER, 2007). A presença de compostos como água e de alguns voláteis como o metanol, o correagente na transesterificação de óleos vegetais, atuam promovendo a aceleração de decomposição da glicerina bruta. Isto poderia explicar a redução de emissões de CO e  $CO_2$  na combustão da glicerina bruta, por fenômenos de oxidação do monóxido de carbono em contato com radicais  $OH^\cdot$ , onde a água atomizada a altas temperaturas dissocia-se em radicais  $H^+$  e  $OH^-$  que, pelo fato de serem altamente

reativos com o CO provocam a sua oxidação levando a uma diminuição considerável deste poluente (GLASSMAN,1996; CORDOBA, 2011). A presença de água pode ser ainda mais efetiva com o pré-aquecimento da glicerina para sua introdução em fornos e caldeiras através de bicos pulverizadores, produzindo assim uma névoa de água ou vapor para dentro da câmara de combustão que aumentem a área de contato com o oxigênio do ar, proporcionando maior eficiência da combustão do glicerol (BOHON *et al.*, 2011). O pré-aquecimento da câmara de combustão garante temperaturas elevadas durante o processo, que poderiam atenuar a formação de acroleína com a combustão completa ou com temperaturas de combustão acima do seu ponto de ebulição entre 280 e 300 °C (BIODIESELBR, 2012; SBRT, 2012). Conforme reportado em alguns trabalhos, (STEIN *et al.*, 1983; METZGER, 2007; PATZER, 2007; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008; STRIUGAS *et al.*, 2008; FERNANDEZ *et al.*, 2009; BOHON *et al.*, 2011; STEINMETZ *et al.*, 2013), a combustão das glicerinas bruta (20-50% glicerol), técnica ou loira (80% glicerol) ou em misturas (frituras, gordura do frango, etc.), em baixas temperaturas e em tempos de residência muito curtos, resultou em valores entre 0,004 e 0,01 ppmv de acroleína. A maior emissão de acroleína foi de 0,15 ppmv para a glicerina pura a 650°C. Estes estudos mostram que os níveis de emissão de acroleína obtidos para a combustão da glicerina bruta estão abaixo dos índices permitidos para a exposição humana à acroleína, isto é, entre 0,03 ppmv e 0,39 ppmv, conforme padrão definido pela US Environmental Protection Agency - EPA (2003).

Por fim, os presentes métodos de processamento para a preparação de espumas de cerâmica utilizam polímeros sintéticos orgânicos e monômeros e surfactantes, que são produzidos a partir do petróleo como aditivos de processamento. Recentemente, muitas investigações de materiais alternativos para estes aditivos com moléculas naturais e renováveis, tais como proteínas e polissacarídeos, são estudados para a formação de espumas a partir de suspensões de pós de cerâmica para a preparação de materiais cerâmicos celulares como a gelatina, (ORTEGA *et al.*, 2003; a ovalbumina (DHARA & BHARAGAVA, 2003) e albumina (GARRN *et al.*, 2004). Uma molécula renovável, a sacarose, foi utilizada por Vijayan (2014), para produzir espumas cerâmicas com diferentes porosidades, utilizando a termoespumação de espuma a partir de suspensões aquosas de pós de alumina aquecidas. Um material alternativo para utilização como aditivo para a espumação seria a glicerina loira residual proveniente da

produção do biodiesel, gerado a partir de recursos renováveis como óleos vegetais e gorduras.

Assim, este trabalho considera o percurso térmico de formação de espuma para a produção de espumas cerâmicas de nanoaluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) sintetizado, utilizando como aditivo para espumação a glicerina proveniente da produção de biodiesel.





## 2. OBJETIVO

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Produzir por termoespumação espumas cerâmicas de nanoaluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ), sintetizado por reação de combustão, usando glicerina do biodiesel como combustível, para aplicação a altas temperaturas.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Formular e preparar composições para a síntese de nanoaluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) por reação de combustão em solução;
- Otimizar a rota de obtenção de nanoaluminato de magnésio usando diferentes combustíveis, tempos e temperaturas;
- Otimizar o processamento de espumas cerâmicas por termoespumação diretamente da reação por combustão;
- Preparar suspensões com os pós de  $MgAl_2O_4$  obtidos com propriedades reológicas adequadas para impregnação em esponjas poliméricas (método da réplica);
- Determinar propriedades químicas, físicas, térmicas dos pós e espumas cerâmicas produzidas;
- Avaliar o desempenho das espumas cerâmicas produzidas como queimadores.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. MATERIAIS CELULARES

Os materiais celulares são formados por vários arranjos de vazios sob a forma de polígonos (células ou poros) e podem ser classificados em dois grupos: colméias (*honeycombs*) e espumas (GIBSON, 1997). As estruturas *honeycombs* apresentam um arranjo regular de células em duas dimensões. As espumas apresentam um arranjo orientado aleatoriamente em três dimensões que podem ser de células abertas (células que se comunicam entre si, formando uma rede de vazios interconectados pela rede de filamentos sólidos) ou fechadas (células isoladas uma das outras, com poros enclausurados dentro da estrutura sólida). Porém, podem apresentar células parcialmente abertas e fechadas (MONTANARO *et al.*, 1998; JAIN *et al.*, 2003).

As aplicações mais comuns para as cerâmicas com células abertas são: filtração de metais fundidos, de gases quentes industriais e suportes catalíticos (SAGGIO-WOYANSKY *et al.*, 1992; SEPULVEDA & BINNER, 1999).

Diversos processos são utilizados para a fabricação de materiais porosos, destacando-se: réplica, espumação, sinterização controlada, sol-gel e oxidação de aditivos orgânicos (SAGGIO-WOYANSKY *et al.*, 1992; SEPULVEDA & BINNER, 1999).

O método da réplica da esponja polimérica (Figura 1) consiste na impregnação das esponjas poliméricas com suspensão cerâmica seguido pelo tratamento térmico, para queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da esponja original (MONTANARO *et al.*, 1998).

Figura 1: Esquema de rotas de processamento por réplica.

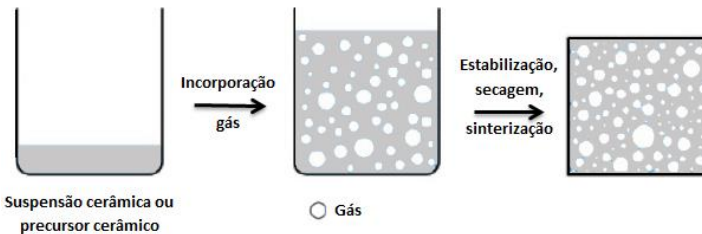


Fonte: MONTANARO *et al.* (1998).

As cerâmicas celulares produzidas por este método apresentam poros abertos (100-5000  $\mu\text{m}$ ) com uma faixa de porosidade entre 70 e 95% e propriedades como elevada área superficial e permeabilidade, bem como, baixa densidade e condutividade térmica, associadas à elevada refratariedade e resistência a ataques químicos.

O método da espumação (Figura2) consiste em incorporar bolhas em uma suspensão cerâmica ou meio líquido usando um gás que se dispersa na suspensão. A espuma formada é submetida ao processo de sinterização, mantendo sua porosidade (STUDART *et al.*, 2006; COLOMBO, 2006). É um método fácil, barato e rápido para preparar cerâmicas porosas com porosidade total proporcional à quantidade de gás introduzida na suspensão durante o processo de espumação. O tamanho do poro é determinado pela estabilidade da espuma úmida. Estas espumas são sistemas termodinamicamente instáveis que sofrem processo de coalescimento, a fim de minimizar a energia livre do sistema, resultando no aumento do tamanho das bolhas na microestrutura celular final. Portanto, a questão relacionada à estabilização das bolhas incorporadas dentro da suspensão é a parte mais crítica desse método (STUDART *et al.*, 2006).

Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da espumação.



Fonte: STUDART *et al.* (2006).

Poucas referências são encontradas na literatura sobre a produção de espumas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Foi reportado por Rul (2003) a produção de uma espuma metálica de nanotubos de carbono,  $\text{CNTs-Co-MgAl}_2\text{O}_4$ . Kumar (2011), produziu um espuma de liga de alumínio Al-Si contendo partículas  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como agente de reforço. Ganesh (2011b), produziu espuma de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pelo método gelcasting. Foram encontrados trabalhos sobre a produção de espumas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando a técnica de reação por combustão para espumação. Prabhakaran (2005) relatou uma nova técnica de espumação, pela adição de suspensão de alumina em

uma reação por combustão em solução de sacarose e nitrato de alumínio. Jana (2011) obteve espuma de alumina pelo mesmo método sem a adição de suspensão. Vijayan (2014) produziu espumas com a dispersão do pó de alumina em resina de sacarose obtida na reação por combustão. A Tabela 1 mostra alguns resultados encontrados.

Tabela 1: Espumas produzidas com  $MgAl_2O_4$  e  $Al_2O_3$  por vários métodos.

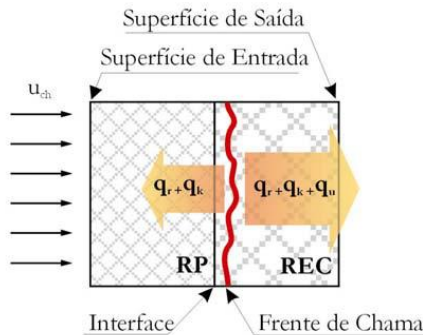
	<b>Método</b>	<b>Propriedades</b>	<b>Fonte</b>
<b><math>MgAl_2O_4</math></b>	Gelcasting	Porosidade (98 %) Tamanhos de poros (25-300 $\mu m$ )	(RUL <i>et al.</i> , 2003)
	Espumação com ( $TiH_2$ ).	Porosidade (74 a 80 %)	(KUMAR <i>et al.</i> , 2011)
	Gelcasting	Porosidade (75 %) Resistência à compressão (4 a 7 MPa)	(GANESH,2011b)
<b><math>Al_2O_3</math></b>	Reação por combustão	Porosidade (95 %) Tamanhos de poros (0,5–2,7 $\mu m$ )	(PRABHAKARAN <i>et al.</i> , 2005)
	Reação por combustão	Porosidade (98,5 %) Densidade 0,03 e 0,06 $g/cm^3$ Tamanhos de poros 167–311 $\mu m$	(JANA & GANESAN,2011)
	Reação por combustão	Porosidade (93%) Densidade 0,25 $g/cm^3$ Tamanhos de poros (700 $\mu m$ ) Resistência à compressão (1,3 MPa)	(VIJAYAN <i>et al.</i> , 2014)

### 3.2. QUEIMADORES POROSOS

Os queimadores porosos radiantes com chama estabilizada apresentam duas seções com propriedades diferentes. Uma região é denominada de região de pré-aquecimento (RP), com poros de pequeno tamanho, e uma região de estabilização de chama (REC), com poros

grandes. A existência desta interface entre duas regiões de tamanhos de poros distintos tem por objetivo forçar a estabilização da chama dentro do meio poroso. Desta forma, a chama, que se propaga bem na REC, é subitamente barrada na RP e tende a se estabilizar na interface entre as duas regiões. Quando a chama busca estabilizar-se no interior da RP, ou quando esta move-se da REC para a RP, a área interfacial específica ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) entre as fases gás e sólido aumenta em função da diminuição do tamanho de poro. O aumento da área interfacial proporciona uma maior transferência de calor dos gases para o sólido, diminuindo a temperatura da chama e provocando a sua extinção (*quenching*). Desta forma, a chama tende a se estabilizar na REC, próxima a interface entre as duas seções, ou sofre extinção na RP por *quenching* em episódio de retorno de chama. A Figura 3 mostra o desenho esquemático do processo de combustão em meios porosos inertes sendo:  $u_{ch}$  - velocidade de chama,  $q_r$  - fluxo de calor radiante,  $q_k$  - fluxo de calor condutivo pelo gás e pelo sólido,  $q_u$  - fluxo de calor por convectivo,  $Y_c$  - concentração de combustível,  $T_g$  - temperatura dos gases,  $T_s$  - temperatura do sólido (PEREIRA & OLIVEIRA, 2005).

Figura 3: Desenho esquemático do processo de combustão em meios porosos.



Fonte: PEREIRA & OLIVEIRA, 2005.

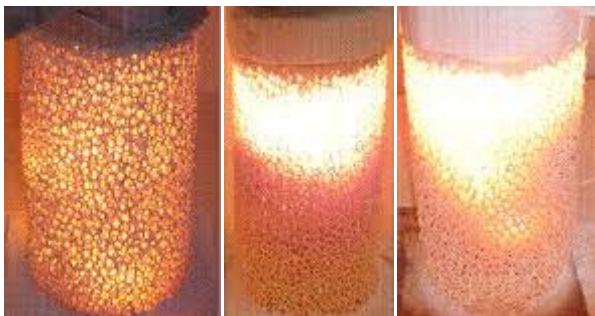
No processo de estabilização da chama, os reagentes entram no meio poroso a uma determinada temperatura inicial e são aquecidos pela fase sólida à medida que escoam. A temperatura dos reagentes aumenta até ocorrer a ignição da mistura, formando uma frente de chama na fase gasosa. Nesse ponto, as temperaturas da fase sólida e da fase gasosa são máximas. Após a chama, os produtos quentes da combustão transferem calor por convecção à fase sólida que, por sua vez, transfere calor por condução e radiação para as regiões mais frias antes da chama

(HARDESTY & WEINBERG, 1974). A chama é considerada estável em um queimador poroso radiante quando a reação química permanece no interior do meio poroso. Após a frente de chama as temperaturas do sólido e do gás decrescem. A temperatura do gás diminui em função da transferência de calor para o sólido e a temperatura do sólido diminui devido à transferência de calor por radiação para o ambiente externo.

O desenvolvimento de tecnologias de queimadores porosos radiantes tem sido impulsionada pela demanda de maiores taxas de aquecimento radiante e na busca por sistemas que reduzam a emissão de poluentes. Estes vêm sendo utilizados em processos industriais, onde a demanda térmica requerida depende da troca de calor por radiação. Este tipo de queimador pode ser utilizado em aplicações como aquecimento de ambientes, preparação de alimentos, processos industriais de secagem e fabricação de vidro e aço para redução das perdas de calor para o ambiente (MARSCHALLEK *et al.*, 2008; TIERNEY & HARRIS, 2009).

Recentemente, várias investigações demonstraram as vantagens da tecnologia do queimador poroso, como o pré-aquecimento das misturas de combustível/ar que estabiliza a chama, aumenta sua temperatura e produz baixas emissões de CO, NO<sub>x</sub>, HC. Esses sistemas não dependem de chamas livres, mas contêm a reação de combustão no interior dos poros de uma matriz sólida (Figura 4). Esta inovação produz maior eficiência, redução das emissões poluentes, uma ampla faixa de energia estável de operação e a capacidade de operar em baixas concentrações (TRIMIS *et al.*, 1997; RØRTVEIT *et al.*, 2002).

Figura 4: Queimador poroso radiante.



Fonte: HSU, 2005.

### 3.2.1. Razão de equivalência e estabilidade de chama

A quantidade de combustível presente em uma mistura de gases é mensurada pela razão de equivalência ( $\varphi$ ), calculada pelas Equações (1) e (2).

$$\varphi = \frac{f}{f_s} \quad (1)$$

$$f = \frac{mc}{ma} \quad (2)$$

onde,  $m_a$  e  $m_c$  correspondem aos fluxos mássicos de ar e combustível, respectivamente,  $f$  é a razão combustível/ar e  $f_s$  é a razão combustível/ar avaliada em condições estequiométricas. Assim, para  $\varphi=1$  tem-se uma mistura estequiométrica, para  $\varphi<1$  uma mistura pobre e para  $\varphi>1$  uma mistura rica.

A velocidade de chama ( $u_{ch}$ ) é considerada igual à velocidade média do escoamento na seção compreendida pelo queimador, definida pela Equação (3).

$$u_{ch} = \frac{Vg}{At} \quad (3)$$

onde,  $V_g$  é a vazão volumétrica dos gases e  $A_t$  é a área da seção transversal do queimador.

Os limites inferior e superior de estabilidade de chama são definidos através da velocidade de chama, assumindo valores limite os quais a frente de chama permanece estável e no interior do queimador.

### 3.2.2. Materiais utilizados nos queimadores porosos radiantes

As propriedades dos materiais utilizados nos queimadores porosos radiantes são de uma importância crucial para o desempenho da combustão. A Tabela 2 mostra alguns dos principais materiais utilizados em queimadores porosos radiantes (FUESSEL *et al.*, 2011; SAMUI *et al.*, 2014).



Tabela 2: Propriedades de materiais utilizados em queimadores porosos radiantes (FUESSEL *et al.*, 2011; SAMUI *et al.*, 2014).

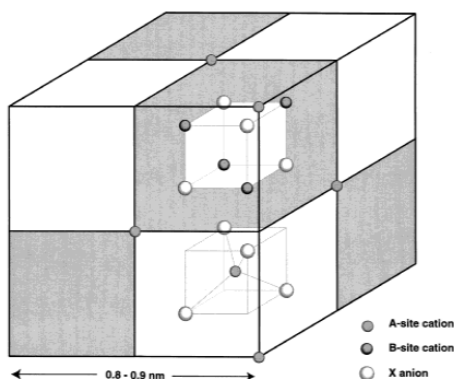
Propriedades		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiC	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	3,98	6,1	3,2	3,5
Condutividade térmica	W/m.K	5	1	2	5
Coefficiente de expansão térmica	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	8	13	5,2	9
Temperatura de trabalho	°C	1900	1800	1600	-

\* Condutividade térmica a 25°C e coeficiente de expansão térmica linear a 1000°C.

### 3.3. ESPINÉLIO ALUMINATO DE MAGNÉSIO (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

O aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) possui estrutura do tipo espinélio, cuja composição geral é AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Apresenta empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial Fd3m, com oito unidades (de AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) por célula. A estrutura cristalina de espinélio foi determinada em primeiro lugar por Bragg (1915). Nos espinélios mais comuns, os cátions A e B são divalentes e trivalentes, respectivamente. O espinélio é dito normal quando os cátions A<sup>2+</sup> ocupam apenas os sítios tetraédricos e B<sup>3+</sup> apenas sítios octaédricos (FAIRWEATHER *et al.*, 1952). A estrutura do espinélio (Figura 5) possui grande semelhança com a estrutura do diamante, isto pode explicar a alta dureza relativa e a alta densidade típica deste grupo (SICKAFUS & WILLS, 1999; HOSSEINI, 2008).

Figura 5: Células unitárias cúbicas do espinélio.



Fonte: SICKAFUS & WILLS, 1999.

No espinélio, existem 32 íons na célula unitária, gerando 96 interstícios entre os ânions na célula unitária cúbica. No entanto, somente 24 são ocupados por cátions. Dos 64 interstícios tetraédricos, que existem entre os ânions, 8 estão ocupados por cátions. Os 16 cátions restantes ocupam metade dos 32 interstícios octaédricos. A sub-rede do ânion possui um arranjo espacial pseudo-cúbico compacto (pcc) e parâmetro de rede,  $a = 0,80898$  (Å).

O  $MgAl_2O_4$  é um material de grande importância tecnológica devido ao seu alto ponto de fusão (2135 °C), elevada resistência mecânica a temperaturas elevadas, elevada inércia química, resistência ao choque térmico elevada, relativamente baixo coeficiente de expansão térmica e baixa densidade. Estas propriedades tornam o  $MgAl_2O_4$  um excelente material cerâmico refratário. A Tabela 3 apresenta algumas das principais propriedades do aluminato de magnésio  $MgAl_2O_4$ .

Tabela 3: Propriedades do aluminato de magnésio  $MgAl_2O_4$  (SCHLICHT, 1983; SHACKELFORD & DOREMUS, 2008; WILKERSON *et al.*, 2013; RAMISETTY *et al.*, 2013).

<b>Propriedades do aluminato de magnésio</b>	
Estrutura cristalina	Cúbica de face centrada
Morfologia	Esférica
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,65
Parâmetro de rede (Å)	8,08151
Área de superfície (m <sup>2</sup> /g) (comercial)	25 - 50
Temperatura de fusão (°C)	2135
Temperatura de queima (°C)	1500 – 1600
Capacidade calorífica (J/g.K) (200 - 1200 °C)	1,05 a 1,25
Condutividade térmica (W/m.K) (100 – 1200 °C)	15 – 5
Resistência à compressão (MPa)	1,61
Resistência à flexão (MPa)	110 – 245 (25 °C) 8 -10 (1400 °C)
Dureza (Knoop carga 200g)(kgf/mm <sup>2</sup> )	1450-1650
Módulo de Young (GPa)	271
Constante dielétrica	8,4 (100hz - 100kHz)
Índice de refração	1,72 (a 5461 X)
Transmissão óptica	80 % min. ( $\lambda = 0,31 - 5,1 \mu m$ )

O aluminato de magnésio, normalmente, pode ser obtido por reações no estado sólido a partir da mistura de  $Al_2O_3 + MgO$ , calcinada

em torno de 1600°C. Porém, este processo torna dispendiosa a sua produção, pois requer etapas sucessivas de moagem e calcinação, a fim de alcançar a fase desejada. Os pós, obtidos desta forma, tendem a aglomerar-se e têm forma e tamanho irregular e são suscetíveis a contaminação devido à moagem (KIMINANI, 2000; CUNHA & BRADT-DUNCAN, 2002; GANESH *et al.*, 2005a). Recentemente, vários métodos químicos por via úmida têm sido utilizados para a preparação de pós puros de  $MgAl_2O_4$ , tais como co-precipitação, método de sol-gel, liofilização, pirólise por pulverização, síntese mecanoquímica e síntese por combustão (KATANIC-POPOVIC *et al.*, 1991; BICKMORE *et al.*, 1996; YE & TROCZYNSKI, 2005; GANESH *et al.*, 2005; SABERI *et al.*, 2009).

Dentre estes métodos, a síntese por combustão apresenta vantagens por ser um processo rápido e fácil, em que a temperatura e tempo são reduzidos, promovendo ganho energético. Este processo é caracterizado pela produção de pós homogêneos de alta pureza e reduzidos tamanhos de cristalitos (ZHANG & LEE, 2004).

### 3.4. SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

A síntese por combustão em solução (SCS) consiste em adicionar um combustível orgânico ou agente de complexação, em uma solução aquosa contendo um sal de metal (oxidante), principalmente nitratos, devido à boa solubilidade em água, em temperaturas moderadas de 150-200 °C. A adição de um combustível (reduzidor) faz a mistura ferver; em seguida se inflama, e uma reação exotérmica redox, autossustentável e muito rápida ocorre, resultando geralmente em um sólido amorfo intermediário denominado de como-sintetizado (BHADURI *et al.*, 1998; BIAMINO & BADINI, 2004; MUKASYAN *et al.*, 2007). Uma característica fundamental desta técnica é que o calor necessário para ativar a síntese é fornecido por uma reação exotérmica que ocorre entre os reagentes, reduzindo assim, a quantidade de calor que tem que ser fornecida por uma fonte externa. Na verdade, os nitratos de metal podem também ser decompostos por calcinação em óxidos metálicos simples, mediante aquecimento até ou acima da sua temperatura de decomposição. Depois, estes óxidos podem ainda reagir em conjunto dando novas substâncias. Neste caso, uma fonte de calor externo constante é necessária, para manter o sistema a uma temperatura elevada necessária para realizar a reação apropriada. Além disso, a elevada temperatura resultante da combustão pode expelir as impurezas voláteis,

conduzindo a produtos de alta pureza e homogeneidade. O tempo curto de duração da reação e a formação de gases contribuem para inibir o crescimento dos tamanhos de partículas, permitindo a formação de nanopartículas com elevada área superficial específica e determinado tamanho de cristalito. A temperatura de combustão é baixa permitindo, assim, a diminuição da temperatura de calcinação (MANOHARAN & PATIL, 1992). O meio líquido permite que a mistura dos reagentes ocorra em nível molecular, levando a uma boa homogeneidade química (MCKITTRICK, 1999; BIAMINO & BADINI, 2004). Se por um lado a síntese por combustão é um método eficiente, simples e rápido para a preparação de materiais de óxidos, o mecanismo da reação de combustão é bastante complexo.

Os principais parâmetros de combustão são: tipo de chama, temperatura, gases gerados, atmosfera, razão combustível/oxidante, composição química dos reagentes precursores e combustíveis.

Os combustíveis mais utilizados na reação por combustão em solução são classificados com base na sua estrutura química, isto é, o tipo de grupos reativos (por exemplo, amino ( $-\text{NH}_2$ ), hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e carboxila ( $-\text{COOH}$ )) ligado à cadeia carbônica (WU *et al.*, 2006). Combustível é a substância capaz de quebrar as ligações de C-H (ganha elétrons). Oxidante é a substância que ajuda na queima, fornecendo oxigênio (perde elétrons). Somente quando o oxidante e o combustível são misturados intimamente, numa proporção adequada, é que pode ser iniciada a reação química exotérmica que gera muito calor. A temperatura atingida quando se mistura o oxidante e o combustível é chamada de temperatura de ignição (MIMANI, 2000).

A Tabela 4 mostra os principais combustíveis utilizados para a obtenção do espinélio aluminato de magnésio,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e as principais características dos pós formados. Quando ocorre a combustão completa, os produtos obtidos são apenas gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , tornando esta técnica ambientalmente limpa. A morfologia do pó, o tamanho de partícula e a área superficial são diretamente relacionados à quantidade de gases que escapam durante a combustão (GANESH *et al.*, 2002b). Os gases quebram grandes aglomerados e criam poros entre as partículas. De fato, os aglomerados são desintegrados à medida que é elevada a geração de gases e mais calor é liberado do sistema, dificultando o crescimento das partículas. O produto resultante são partículas finas de aglomerados friáveis que podem ser facilmente moídos (ARUNA & RAJAM, 2004). A diferença de tamanho de partícula, com o uso de diferentes tipos e quantidades de combustíveis, depende do número de

moles de produtos gasosos liberados durante a combustão (MCKITTRICK,1999).

Alguns dos principais combustíveis são: a glicina ( $C_2H_5NO_2$ ), a uréia [ $(NH_2)_2CO$ ] e a sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) (ALINEJAD *et al.*, 2008; IANOS *et al.*, 2008; SABERI *et al.*, 2009; TROIA *et al.*, 2009; ALVAR *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2011; BAI *et al.*, 2011; IANOS & BARVINSCHI, 2011; NUERNBERG *et al.*, 2012; KHACHATOURIAN *et al.*, 2012). Estes combustíveis apresentam características próprias: a glicina é um aminoácido que mantém a homogeneidade composicional, porém apresenta grande quantidade de carbono residual (CHEN *et al.*, 2007; MOHEBBI *et al.*, 2009). A uréia é um agente complexante para íons metálicos que apresenta a reação mais vigorosa, porém pode promover a formação de aglomerados duros e sinterização durante a combustão (DEHPANDE *et al.*, 2004; TAHMASEBI & PAYDAR, 2008). A sacarose é um alimento natural (açúcar) e um bom agente quelante para íons metálicos que possui grande estrutura molecular (ALINEJAD *et al.*, 2008; SUBBARAMAN *et al.*, 2012). Não foram encontradas referências sobre a utilização de glicerina pura, bruta ou loira para a obtenção de aluminato de magnésio, mas somente glicerina pura para obtenção de  $Y_3Al_5O_{12}$  (PILLAI *et al.*,1996),  $LaMnO_3$  (SPECCHIA *et al.*, 2004);  $LiNiVO_4$  (VIVEKANANDHAN *et al.*, 2004) e  $BaCeO_3$  e  $CeO_2$  (MEDVEDEV *et al.*, 2013). A utilização da glicerina como combustível numa reação por combustão estaria relacionada à sua interação com o meio ácido aquoso onde é submetido à hidrólise. Devido ao elevado grau de dissociação,  $Al(NO_3)_3$  em água está presente especialmente por seus íons constituintes  $Al^{3+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H^+$  e  $OH^-$  e atua como um oxidante suave, onde é possível oxidar apenas um grupo hidroxila para produzir compostos gliceraldeído ( $C_3H_6O_3$ ). É solúvel em água e álcool e tem propriedades de solventes semelhantes às da água e do álcool alifático, devido aos seus três grupos hidroxilas. A Tabela 4 mostra alguns resultados sobre a produção de  $MgAl_2O_4$  e espinélios utilizando diversos combustíveis.

Tabela 4: Artigos relacionados à síntese por combustão em solução para obtenção de  $MgAl_2O_4$  e espinélios com diversos combustíveis.

PROCESSOS/ PARÂMETROS TÉRMICOS	PRODUTO	COMBUSTÍVEL	TAMANHO DE PARTÍCULA	TAMANHO DE CRISTALITO E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	FONTE
Chapa de aquecimento 80 °C/2h Forno Mufla 700, 800,1000 e 1200°C	$MgAl_2O_4$	Sacarose (S) + Álcool polivinílico (PVA) + Ácido Nítrico (AN)	Aglomerados de 250nm	700°C – 8nm 800°C – 8nm 1000°C – 13nm 1200°C – 32nm	(ALINEJAD, 2008)
Forno Mufla 300 °C Calcinação 900 °C	$MgAl_2O_4$	Uréia (U) Glicina (GLI) Alanine- $\beta$ (ALA- $\beta$ )	-	Após 900 °C (U) 17,3 nm (GLI) 13 nm ( $\beta$ -ALA)11,7 nm (U+ $\beta$ -ALA) 26,5 nm (U+GLI) 23,1 nm Sem combustível 15,8 nm	(IANOS <i>et al.</i> , 2008)
Sol –Gel Forno Mufla a 180°C Argônio 900°C (A-9) Ambiente 700°C (D-7) Argônio 900°C + Ambiente 700°C (B-7) Ambiente 900°C (D-9)	$MgAl_2O_4$	Ácido cítrico (AC) + $NH_3$	-	(A-9) 5,4 nm e 14,9 m <sup>2</sup> /g (D-7) 8nm e 156,3 m <sup>2</sup> /g (B-7) 9,7 nm e 29,5 m <sup>2</sup> /g (D-9) 19,4 nm e 17,4 m <sup>2</sup> /g	(SABERI <i>et al.</i> , 2009)
Reator por 8 h Calcinação em forno tubular 500°C e 800°C / 5 h.	$MgAl_2O_4$	A-(CTAB + propanol+ metilato de magnésio B-(Propanol+ metilato de magnésio) C - (CTAB + água) D - (sem combustível)	(A) 15 a 60nm (B) 40 a 50nm e 100nm de comprimento e 20nm de espessura (C) <100nm (D) <100nm	(A) 500°C, 214,6m <sup>2</sup> /g e 800°C 119 m <sup>2</sup> /g (B) 500°C, 186,5 m <sup>2</sup> /g e 800°C 95,9 m <sup>2</sup> /g (C) 500°C, 267,3 m <sup>2</sup> /g e 800°C 137,9 m <sup>2</sup> /g (D) 500°C 232,4 m <sup>2</sup> /g e 800°C 119 m <sup>2</sup> /g	(TROIA <i>et al.</i> , 2009)
Chapa de aquecimento 80 °C / 24h Calcinação 700 °C	$MgAl_2O_4$	N-Cetyl-N,N,N-brometo de cetiltrimetilamônio. (CTAB + $NH_4OH$ )	-	A 700 °C 0% CTBA/M 5nm e 103 m <sup>2</sup> /g 0,3% CTBA/M 4,6 nm e 201 m <sup>2</sup> /g 0,5% CTBA/M 4,9nm e 90 m <sup>2</sup> /g	(ALVAR <i>et al.</i> , 2010)
Forno tubular 300 °C Forno Mufla 900 °C/120 min	$MgAl_2O_4$	Uréia + Glicina (U +GLI)	-	Sem calcinação: 13,6nm e 19,76 m <sup>2</sup> /g Com calcinação: 21,3 nm e 19,76 m <sup>2</sup> /g	(LI <i>et al.</i> , 2011)

Chapa de aquecimento 60°C / 60 min Microondas 800W / 4 s Forno Mufla 900 °C / 120 min	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Uréia + Glicina + Amido (U+GLI+ AM)	0 % (AM) - 50 a 200nm aglomerados  35,6% (AM) - 15 a 30nm aglomerados	0 % (AM) 17,2nm, 32m <sup>2</sup> /g 5,5% (AM) 17,7nm, 28m <sup>2</sup> /g 35,6% (AM) 20 nm, 27m <sup>2</sup> /g 54,7% (AM) 19,7 nm, 18m <sup>2</sup> /g	(BAI <i>et al.</i> , 2011)
Chapa de aquecimento 300°C Calcinação 1000°C / 180min	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Uréia (U)+ Glicina (GLI)+ Alanina- β (ALA- β)	-	35 a 39nm e 3,8 e 7 m <sup>2</sup> /g	(IANOS & BARVINSCHI, 2011)
Agitação sem aquecimento por 48h Forno Mufla 500,700,1000 e 1100°C /240 min	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Quitosana (C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>n</sub> e ácido acético	900 μm	500°C, 280,3 m <sup>2</sup> /g 700°C, 168,3 m <sup>2</sup> /g 900°C, 65,4 m <sup>2</sup> /g 1100°C, 36,2 m <sup>2</sup> /g	(NUERNBERG <i>et al.</i> , 2012)
Chapa de aquecimento 200°C Calcinação 900°C / 120min	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Sacarose (S)+ Álcool polivinílico (PVA)+ Ácido Nítrico (AN)		20-25 nm	(KHACHATOURIAN <i>et al.</i> , 2012)
Chapa de aquecimento Forno Mufla 810,1000 e 1200 °C	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Glicerol (GLICEROL)	-	S/ Glicerol – 33,1 m <sup>2</sup> /g 7 mL Glicerol – 8,8 m <sup>2</sup> /g 13mL Glicerol – 6 m <sup>2</sup> /g 25mL Glicerol – 4,2 m <sup>2</sup> /g 40mL Glicerol – 3,5 m <sup>2</sup> /g	(PILLAI <i>et al.</i> , 1996)
Forno Mufla pré-aquecido 350 °C	LaMnO <sub>3</sub>	Glicina (GLI) Alanina- β (ALA- β) Glicerol (GLICEROL)	LaMnO <sub>3</sub> ·2ZrO <sub>2</sub> (GLI) 20nm	(GLI) 15,24 a 24,85 m <sup>2</sup> /g (ALA) 17,90 a 27,92m <sup>2</sup> /g (GLICEROL) 15,95 a 16,44 m <sup>2</sup> /g	(SPECCHIA <i>et al.</i> , 2004)
Gel de combustão (GGCR) Chapa de aquecimento Gel a 175 °C / 12 h Calcinação 300, 450, 600 e 750 °C	LiNiVO <sub>4</sub>	Vanadato de amônio (VA) + Ácido cítrico (AC) + Glicerol (GLICEROL)	-	39-55 nm	(VIVEKANANDHAN <i>et al.</i> , 2004)
Chapa de aquecimento 110°C Forno Mufla 500°C	BaCeO <sub>3</sub> e CeO <sub>2</sub>	Glicina (GLI) Glicerol (GLICEROL) Ácido cítrico (AC) Ácido Cítrico + Etilenoglicol (AC +EG)	(GLI) 2-15μm (GLICEROL) 1-4μm	(GLI) 30,3nm e 269,5m <sup>2</sup> /g (GLICEROL) 18,5 a 50,3nm 25,2m <sup>2</sup> /g a 211,2m <sup>2</sup> /g (AC) 21,8 nm e 110,2 m <sup>2</sup> /g (AC +EG) 20,1 nm e 71,1m <sup>2</sup> /g	(MEDVEDEV <i>et al.</i> , 2013)

### 3.5. BIODIESEL: CONCEITO E PRODUÇÃO

A matriz energética mundial predominante (~89%) utiliza como principais insumos combustíveis fósseis, como o petróleo, o gás natural e o carvão, que provocam o dispêndio de reservas minerais e poluição atmosférica. Recentemente, têm-se buscado uma diversificação da matriz energética, com o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, que priorizem uma maior eficiência energética, reduzindo a dependência de recursos fósseis, bem como, as emissões em setores da indústria, do transporte e da construção. Neste sentido, os biocombustíveis surgem como alternativas menos poluentes e renováveis, sendo que os principais são: etanol, metanol, biodiesel, bio-óleo, biogás e óleo vegetal (IEA, 2012).

Em relação ao biodiesel, o Brasil lançou em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, ao gerar emprego e renda e ao produzir biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e diferentes regiões.

No ano seguinte foi adotada na Lei Nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira.

Biodiesel: 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 combustíveis de origem fóssil. (Ministério de Minas e Energia– MME, 2005)

Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% (em vol.) em todo o País denominado B2 (2% biodiesel e 98% de óleo diesel). Esse percentual foi ampliado sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010 e deve chegar a 10% (B10) em 2016 e a 20% (B20) até 2020 (ANP, 2011). Em 2013, foram consumidos 2,92 bilhões de litros de biodiesel no Brasil, o que representa um aumento de 7,3% sobre o total produzido em 2012. O percentual mandatório manteve-se em 5%, o mesmo desde 2010, e o crescimento do consumo deveu-se ao aumento na demanda do óleo diesel convencional. Desde 2005, ano de implantação do Programa de Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB, até dezembro de 2013, já foram produzidos e consumidos cerca de 13,9 bilhões de litros deste biocombustível.



O Brasil voltou a ocupar a terceira posição no ranking internacional de produtores de biodiesel em 2013, antecedido pelos EUA e Alemanha, e sucedido pela Argentina. (NEXTFUEL, 2013; MME, 2014)

Em 28 de maio de 2014, Medida Provisória N° 647, alterou o percentual mandatório de biodiesel para 6%, a partir de 1° de julho de 2014, e para 7%, a partir de 1° de novembro deste mesmo ano. Isso acrescentará cerca de 1,2 bilhão de litros de biodiesel ao consumo em 2015. (EPE, 2014). No entanto, deve haver a adaptação do motor do automóvel para receber a substância com mais de 20% de biodiesel.

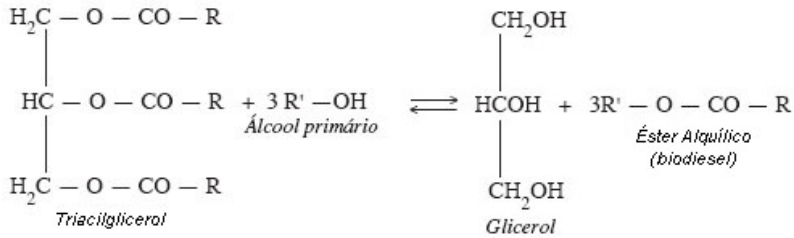
Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil que podem ser usadas para produzir o biodiesel. A mais usada é a soja, porém muitas outras têm sido pesquisadas por possuírem maior conteúdo de óleo e possivelmente maior rendimento como a mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão. Matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, também são utilizadas na fabricação do biodiesel (Ministério de Minas e Energia - MME, 2011).

Óleos vegetais são considerados como uma fonte promissora para obtenção do biocombustível, em função do baixo custo e por envolver reciclagem de resíduos, que pode ser comparado ao biodiesel obtido a partir do óleo refinado (FELIZARDO *et al.*, 2006).

Os principais processos de obtenção do biodiesel são o craqueamento, esterificação ou transesterificação. A tecnologia para a produção de biodiesel predominante no mundo é a rota tecnológica de transesterificação, na qual ocorre o processo de separação do glicerol do óleo vegetal. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A molécula de óleo vegetal é formada por três ésteres ligados a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicídio. A glicerina torna o óleo mais denso e viscoso. Durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo sua viscosidade. Este processo ocorre da mistura de triacilglicerídeos provenientes de óleos vegetais, gordura animal, óleo residual de frituras, esgoto doméstico ou algas marinhas que reagem na presença de um álcool que pode ser etanol, metanol, propanol, butanol ou amil-álcool, associado a um catalisador, básico ou ácido forte, produzindo o biodiesel, ou seja, uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerol (FERRARI *et al.*, 2005; GERPEN, 2006). A proporção molar balanceada estequiometricamente é 3:1 de álcool por triacilglicerídeo, porém devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster,

bem como, permitir a sua separação do glicerol formado (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; MEHER *et al.*, 2004). Os catalisadores podem ser ácidos homogêneos ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $RSO_3$ ), ácidos heterogêneos (zeólitas, resinas sulfônicas,  $SO_4/ZrO_2$ ,  $WO_3/ZrO_2$ ), básicos heterogêneos ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Na/NaOH/Al_2O_3$ ), básicos homogêneos ( $KOH$ ,  $NaOH$ ) ou enzimáticos (lipases: *cândida*, *penicillium*, *pseudomonas*). De todos eles, os catalisadores usados em escala comercial são os catalisadores homogêneos básicos, já que a velocidade de reação é maior e permitem operar em condições moderadas (GARCÍA & GARCÍA, 2006). Geralmente, as indústrias realizam a transesterificação usando metanol e hidróxido de sódio como catalisador. O metanol é mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade) e menor custo de produção em relação ao etanol (BIODIESELBR, 2012). A Figura 6 mostra a equação geral da reação química.

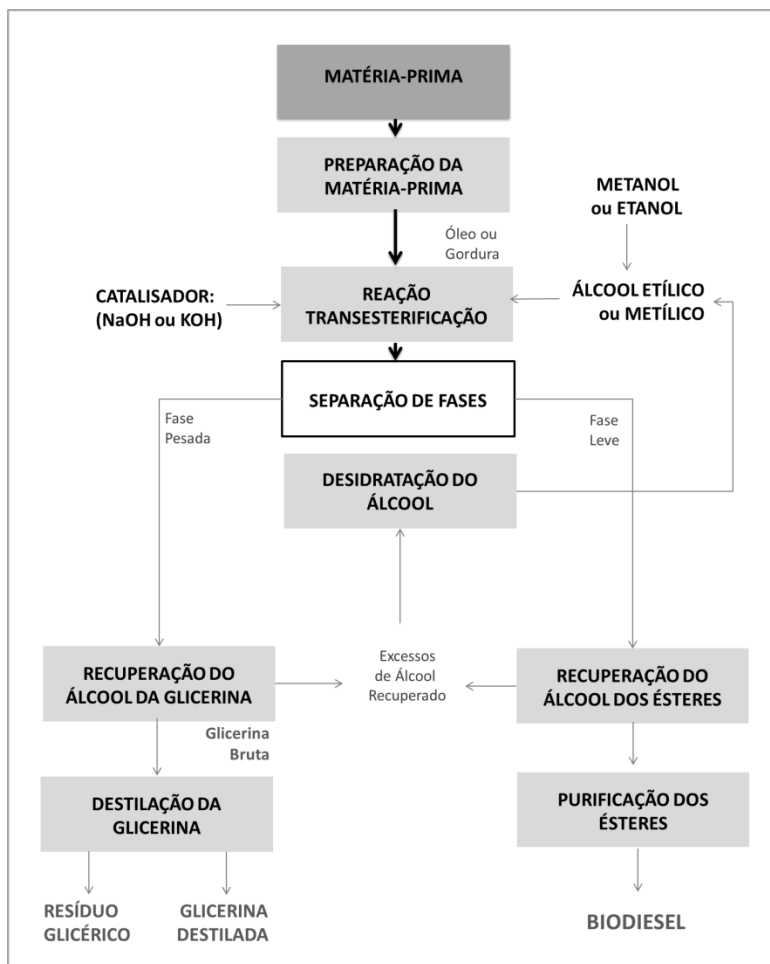
Figura 6: Reação de transesterificação.



Fonte: GERPEN, 2006.

A Figura 7 apresenta um fluxograma simplificado do processo de produção do biodiesel, considerando a utilização do processo de transesterificação.

Figura 7: Fluxograma do processo de transesterificação.



Fonte: PARENTE, 2003.

O biodiesel é biodegradável, não tóxico, promove redução na emissão de gases poluentes durante a combustão, em relação a quantidade de diesel substituída (MA, 1999). Por outro lado, apresenta também aspectos negativos como problemas ambientais gerados pela intensificação das plantações de cana-de-açúcar: perda de nutrientes do solo, erosão, desmatamentos sendo que para alguns pesquisadores a matéria-prima (alimentos) utilizada deveria ser destinada à população.

Outro aspecto seria que a cadeia produtiva do biodiesel gera alguns subprodutos tais como: glicerina, lecitina, farelo e a torta oleaginosa que nem sempre possuem aplicação imediata. É o caso da glicerina bruta (glicerol, sabões, água, álcool, ácidos graxos e sais), onde para cada 90 m<sup>3</sup> de biodiesel produzido por transesterificação, são gerados, aproximadamente, 10 m<sup>3</sup> de glicerina (Ministério de Minas e Energia-MME, 2011). De acordo com Umpierre (2012), no Brasil a produção de glicerol já alcançou aproximadamente 250 mil ton./ano. O glicerol produzido segundo o biodiesel, até setembro de 2013 foi de 215 milhões de litros.

Por isso, torna-se importante investigar soluções economicamente viáveis para a transformação da glicerina em produtos de maior valor agregado (ANP, 2011). O país consome entre 30 mil e 40 mil toneladas anuais de glicerol, nome técnico da glicerina pura, que também é subproduto da indústria do sabão a qual é usada na elaboração de cosméticos, alimentos, tintas e remédios (OSAVA, 2013).

### 3.6. GLICERINA: CONCEITO E APLICAÇÕES

A palavra glicerina é um sinônimo do glicerol ou propano-1,2,3-triol. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> é um composto orgânico pertencente à função álcool. Outros nomes usados são propanotriol, gliceritol, glirol, álcool polihídrico, trihidroxi propano e glicil álcool (MORRISON, 1994). Este coproduto encontra-se na forma líquida a temperatura ambiente (25 °C), com características higroscópicas, inodoras, viscosas e de sabor adocicado, com um ponto de ebulição de 290°C e ponto de fusão 18,1°C (Tabela5).

Tabela 5: Propriedades do glicerol (MORRISON, 1994).

Massa molecular	92,09g/mol
Densidade (glicerol 100%) a 25°C	1,26 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidade 20°C	1,5 Pa.s
Ponto de ebulição	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de auto-ignição	315°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial a 20°C	63,4 mN/m
Calor de formação	-667,8 kJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Grandes quantidades de glicerol podem ser encontradas também em óleos ou azeites como o de coco, dendê, soja, algodão e oliva, bem como em gorduras de animais como a banha de porco e sebo (MORRISON, 1994). De forma geral, o termo glicerina refere-se ao produto na forma comercial, com pureza acima de 95%. Destaca-se que o glicerol, desde 1959, é reconhecido como substância atóxica, e por isso possui uma vasta aplicação, inclusive sendo utilizado como aditivo em alimentos por ser considerado substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe – considerado seguro) pela FDA (Food and Drug Administration) dos Estados Unidos e pela Resolução de Nº 386, de 5 de Agosto de 1999 (FDA,2011; ANVISA,2011).

Os processos de fabricação de glicerol são de baixa complexidade tecnológica, permitindo seu emprego na indústria química (18%), como insumo para síntese de resinas, ésteres e plásticos; na indústria farmacêutica (7%), como componentes de cápsulas de medicamentos; em cosméticos (40%), por ser insípido e inodoro. Tem sido amplamente utilizado como emoliente e umectante em cremes para a pele e maquiagens; na indústria alimentícia (24%), utilizado na composição de umectantes e conservação de bebidas e alimentos como refrigerantes, balas, bolos, carnes e rações, além de embalagens. Corresponde a 11% em outras aplicações como, por exemplo, na indústria do tabaco, onde torna as fibras do fumo mais resistentes e evita o ressecamento das folhas, e na indústria têxtil, onde é usada para amaciar e aumentar a flexibilidade de fibras têxteis (BELTRÃO *et al.*, 2001; SBRT, 2012). No caso da utilização do glicerol em humanos, para fins terapêuticos, como em remédios, por exemplo, a terminologia encontrada em sua especificação deve ser glicerina USP (United States Pharmacopeia) com no mínimo 95% de glicerol (MORRISON, 1994).

O glicerol também é obtido pela rota tecnológica de transesterificação para produção de biodiesel. Na qual ocorre a coprodução final de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais densa é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados no processo e de impurezas que dependem da natureza da oleaginosa e do tipo de catalise empregada na preparação do biodiesel, enquanto a fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos. Para recuperar o álcool da glicerina, a fase densa composta de glicerina, sabões, excesso de base e álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta os constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado. Em seguida, ocorre a acidificação dessa glicerina para neutralizar o catalisador e a reação de hidrólise dos sabões

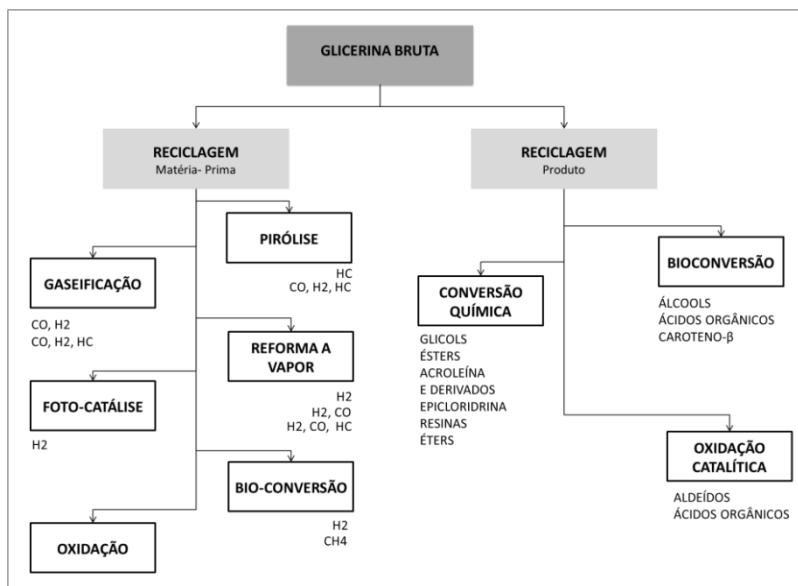
e, a destilação do álcool não reagido, obtendo-se a glicerina “loira”, a qual possui uma fase que varia do amarelo citrino ao amarelo ouro e cuja composição contém cerca de 80% de glicerol, água, álcool sabão e traço de sais (COSTA, 2008; CUBAS *et al.*, 2010).

O coproduto já se tornou um negócio importante para a indústria. Nos próximos cinco anos, o comércio global do produto deve movimentar cerca de US\$ 2,1 bilhões, conforme a previsão do relatório Transparency Market Research. Nos últimos anos, a substância passou a ganhar a atenção de outros setores, especialmente a área de plataformas químicas renováveis. A glicerina, aos poucos, está ganhando importância como fonte de renda adicional para as usinas. Segundo números do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MDIC, em 2012 o Brasil faturou US\$ 46,1 milhões com a exportação de glicerina, aumento de 10,2% em comparação com 2011. Em 2013, houve uma redução de 45% nas exportações em relação ao ano anterior, resultando em uma grande acumulação deste subproduto em usinas de biodiesel (MDIC, 2014). O preço das gliceras, loira e bruta, caiu de US \$ 0,30/kg para US \$ 0,15/kg (BIOMERCADO, 2015).

Diante deste contexto, pode-se verificar que, a cada dia, novos produtos e processos a partir do glicerol vêm sendo desenvolvidos com foco no aumento da oferta deste produto no mercado internacional, seguido de queda de preço.

Vários métodos têm sido encontrados na literatura para a utilização de glicerol, algumas das quais já foram implementados a uma escala industrial. No entanto, parece que pelo menos algumas tecnologias bem conhecidas levam à produção de produtos tradicionais que são normalmente obtidos por outras tecnologias. Porém, as tecnologias que utilizam glicerol em forma bruta podem obter menor rentabilidade que os produtos tradicionais. Os métodos que utilizam a glicerina em forma bruta podem ser classificados com base nos produtos obtidos (portadores de energia) ou na tecnologia. A Figura 8 apresenta os diferentes métodos tecnológicos (STELMACHOWSKI, 2011).

Figura 8: Métodos tecnológicos de reciclagem da glicerina em forma bruta.



Fonte: STELMACHOWSKI, 2011.

Algumas das principais aplicações desenvolvidas recentemente foram: gás de síntese e hidrogênio (VALLIYAPPAN *et al.*, 2008; KAMONSUANGKASEM *et al.*, 2013), produção de etanol (GONZALEZ & SHAMS, 2012; ROSSI, 2012), ração (PARSONS *et al.*, 2009; GALEGO, 2012), aditivos para gasolina (MOTA & PESTANA, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2012), plastificante (FOLLMANN, 2009), solvente (RHODIA, 2009), ácido acrílico (MALHEIRO *et al.*, 2009), células a combustível (SOUZA & SILVEIRA, 2011, GOMES, 2011), geração de eletricidade (ALBARELLI *et al.*, 2011), biomassa (MARCHAND, 2012), compostos químicos como: 1,2-propileno-glicol e etilenoglicol (ZANCHET, 2012), entre outros.

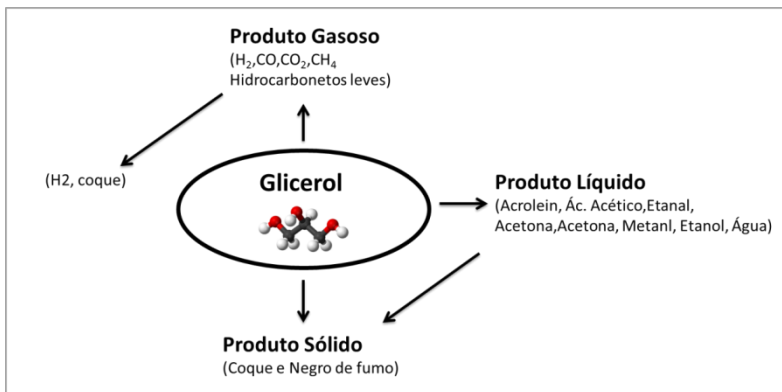
Na atualidade, grande parte da glicerina gerada nas plantas de biodiesel no Brasil é queimada em fornos e caldeiras para geração de energia calorífica em unidades industriais, como na produção do mesmo biocombustível, além de olarias, siderúrgicas e exportação para a China, onde o uso é grande e não se produz biodiesel (PARENTE 2012). Os processos de destilação da glicerina são caros e exibem baixo rendimento (SLINN *et al.*, 2008). Assim, um dos métodos mais simples

para a utilização da glicerina bruta é a sua combustão, uma vez que não requer qualquer purificação, o que aumentaria os custos do método (STELMACHOWSKI, 2011).

### 3.6.1. Combustão da glicerina

A combustão do glicerol é uma forma muito simples e barata de conversão de energia. Stein (1983) estudou a combustão da glicerina pura. A Figura 9 mostra os produtos da combustão do glicerol.

Figura 9: Vias de reação e os produtos obtidos na combustão do glicerol.



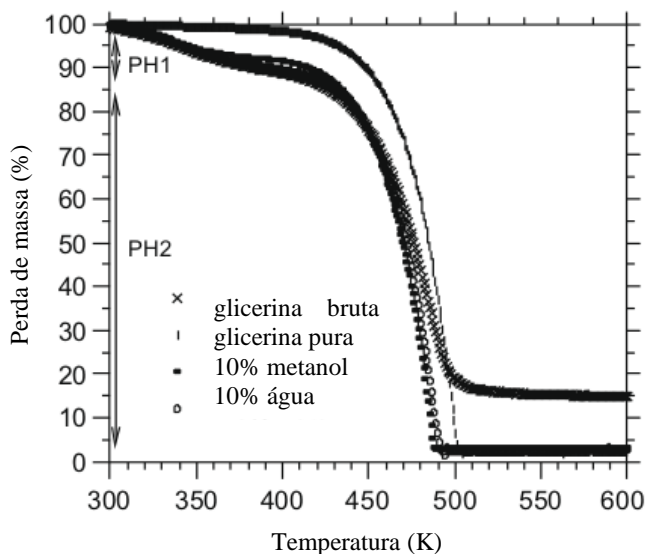
Fonte: STELMACHOWSKI, 2011.

Os produtos primários líquidos de decomposição são acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) e acroleína ( $C_3H_4O$ ). Em seguida, o acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) e acroleína ( $C_3H_4O$ ) são decompostos para produzir principalmente o  $CO$ ,  $CH_4$  e  $H_2O$ . Outros produtos gasosos são gerados  $H_2$  e etileno ( $C_2H_4$ ), sendo que o etano ( $C_2H_6$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), 1,3-butadieno e isobutileno estão presentes em rendimentos menores de 1% em moles em relação ao glicerol de entrada (STEIN *et al.*, 1983).

A análise termogravimétrica de glicerina pura, glicerina bruta e mistura de glicerina pura com 10% de água e mistura de glicerina pura com 10% de metanol foi realizada por (DOU *et al.*, 2009). Durante o aquecimento da glicerina pura ocorre a perda de massa de 95% em uma única fase, entre as temperaturas de  $162^\circ C$  a  $283^\circ C$  e decomposição quase completa com somente 2% de resíduos. A Figura 10 mostra a decomposição da glicerina bruta em quatro fases distintas.



Figura 10: Curva de perda de massa (ATG) de glicerina pura, glicerina bruta, glicerina pura com adição de 10% de água e glicerina pura com adição de 10% de metanol.



Fonte: DOU *et al.*, 2009.

Para a glicerina bruta, os valores de perda de massa durante a primeira fase (PH1) foram cerca de 13% com temperaturas de perda de massa entre 68°C e 164°C. Nesta fase, compostos como água e alguns voláteis como o metanol, o correagente na transesterificação de óleos vegetais, são responsáveis pela primeira decomposição de fase a baixa temperatura e por catalisar a decomposição da fase seguinte (PH2). O mesmo ocorreu na análise termogravimétrica de amostras de glicerina pura com adição de 10% de água ou metanol. As diferenças de energia de ativação entre a glicerina bruta e pura, 10 e 30 kJ/mol, respectivamente, validam o efeito catalítico de água e de metanol, na combustão da glicerina bruta. Este fato também pode ser atribuído a diminuição da temperatura de início da fase 2 (PH2). A PH2 é a principal perda de massa do glicerol bruto (68%) entre 167°C e 252°C. Todavia, a decomposição da glicerina bruta ou das misturas (10%) ocorre de maneira mais rápida, ou seja, tem perda de massa significativamente maior do que a glicerina pura. Porém, a decomposição da glicerina bruta, abaixo dos 227°C deixa para trás uma grande fração de massa (15%) de resíduos de combustão, que serão

eliminadas parcialmente, em duas fases seguintes, ao atingir temperaturas (427 e 697°C, respectivamente) significativamente maiores.

A terceira fase (PH3) da glicerina bruta apresenta uma perda de massa de 11% e ocorre entre 255°C e 501°C. Consiste na degradação térmica das impurezas, tais como ésteres metílicos de ácidos graxos e de seus resíduos de degradação precoce de impurezas do glicerol durante a fase PH2, formando mais gases e produzindo menos matéria residual. A fase final da combustão da glicerina bruta (PH4) ocorre com perda de massa de 3,8% entre as temperaturas de 493°C e 850°C. O resíduo nesta fase a elevada temperatura (850°C) resulta na formação de coque e de cinzas, em quantidades de 4,3% em massa, cerca de duas vezes mais que o resíduo de glicerina pura. Diferentes taxas de aquecimento afetam em particular as fases PH3 e PH4, pois, à medida que a taxa de aquecimento aumenta, a taxa máxima de decomposição aumenta com as temperaturas mais elevadas. Os resíduos da decomposição principal da glicerina bruta são muito mais difíceis de eliminar apenas por meios térmicos, como mostrado na fase 4 da combustão da glicerina bruta, a qual inicia a 487°C e deixa 5% de resíduo em massa nas temperaturas acima de 827°C. A formação destes resíduos pode ser evitada utilizando outros catalisadores como as zeólitas.

O calor de combustão da glicerina bruta é duas vezes menor do que o dos combustíveis fósseis, mas é comparável ao calor da combustão da maioria dos tipos de biomassa (madeira, palha, bagaço de oleaginosas, casca, etc.). Possui poder calorífico superior quando comparado com a lenha (METZGER, 2007). Este fato tem levado indústrias de cerâmica, que têm a lenha como principal fonte energética, a utilizar glicerol como combustível alternativo (COSTA,2010).

O ponto de autoignição da glicerina, é considerado elevado, aproximadamente 315 °C, em relação aos combustíveis convencionais como querosene e gasolina, que possuem seus pontos de fusão por volta de 210 e 280°C, respectivamente (METZGER, 2007). Por ser um líquido altamente viscoso à temperatura ambiente, aconselha-se a realização do seu pré-aquecimento, para que sua introdução, em fornos ou caldeiras, seja feita por bicos pulverizadores. Assim, produzindo sprays que aumentem a área de contato com o oxigênio do ar, proporcionando maior eficiência da combustão da glicerina. Com o aumento da temperatura, sua viscosidade cai exponencialmente (BOHON *et al.*, 2011).

Com relação às emissões de compostos tóxicos, o glicerol quando aquecido a temperaturas próximas a 280°C, decompõe-se em aldeídos (acroleína – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O) que são gases altamente tóxicos. Alguns estudos

mostram que os níveis de emissão de acroleína estudados para a combustão da glicerina bruta estão aproximadamente em 0,15 partes por milhão de volume (ppmv), índice abaixo dos permitidos para a exposição humana à acroleína; isto é, entre 0,03 ppmv por um período de 8h e 0,39 ppmv por um período de 15 minutos, conforme padrão definido pela US Environmental Protection Agency - EPA (2003).

As Tabelas 6 e 7 mostram alguns resultados de trabalhos que realizaram a combustão da glicerina pura, bruta (20-50% glicerol), técnica ou loira (80% glicerol) ou em misturas (frituras, gordura do frango, etc.). Em baixas temperaturas e em tempos de residência muito curtos ocorreram as maiores emissões de acroleína, sendo que o nível mais elevado foi de 0,15 ppmv para a glicerina pura a 650 °C e valores bem mais baixos entre 0,004 e 0,01 ppmv foram encontrados para glicerina metilada (50-70% glicerol), demetilada (70-88% glicerol) e misturas de 90% de frituras com 10% de glicerina bruta (STEINMETZ *et al.*, 2013). A acroleína é instável a temperaturas elevadas, possuindo temperatura de autoignição em torno de 234 °C. Sua formação pode ser atenuada com a combustão completa, ou com temperaturas de combustão acima do seu ponto de ebulição entre 280 e 300 °C, que pode ser obtida também pelo pré-aquecimento da câmara de combustão para garantir temperaturas elevadas (SBRT, 2012; BIODIESEL, 2012). Striugas (2010), concluiu que este agente cancerígeno decompõe na íntegra a altas temperaturas e não é produzido a 1000 °C. Em alguns casos, foram detectados formaldeído (CH<sub>2</sub>O), acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) e acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>). Ao contrário de acroleína, as espécies estavam presentes em níveis detectáveis. O formaldeído e os níveis de acetaldeído eram maiores do que o de uma chama de querosene. A qualidade e a pureza do glicerol afetaram a eficiência de combustão do queimador.

A glicerina pura misturada com água apresentou níveis de emissão de CO/CO<sub>2</sub> reduzidos em 84% em relação a glicerina pura somente. Neste caso, a redução de emissão de CO, poderia ser explicada por fenômenos de oxidação do monóxido de carbono em contato com radicais OH<sup>-</sup>, onde a água atomizada a altas temperaturas dissocia-se em radicais H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> que, pelo fato de serem altamente reativos com o CO, provocam a sua oxidação levando a uma diminuição considerável deste poluente (GLASSMAN, 1996; CORDOBA, 2011). Sendo assim, a presença de água na glicerina pode beneficiar a sua queima que poderia ser aperfeiçoada com a adição de um bico spray promovendo uma névoa de água ou vapor para dentro da câmara de combustão (METZGER, 2007).

Tabela 6: Produtos da combustão da glicerina pura, glicerina pura com adição de 20% de água, gás natural e diesel.

	(STEIN et al., 1983)			(METZGER, 2007)		(FERNANDEZ et al., 2009)	(BOHON et al, 2011)	(BOHON et al., 2011)	(STEINMETZ et al., 2013).	
	GLICERINA PURA			GLICERINA PURA	80%GLICERINA PURA 20% Água	GLICERINA PURA Microondas	DIESEL	GLICERINA PURA	GLICERINA PURA	GÁS NATURAL
(ppmv)	650°C	675°C	700°C	700°C	600°C	800°C	1343°C	1060°C	715°C	730°C
<b>Razão CO/CO<sub>2</sub></b>	<b>0,06</b>	<b>4</b>		<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>24</b>				
<b>NO<sub>x</sub></b>							<b>62,5</b>	<b>3,6</b>	<b>45</b>	<b>112</b>
<b>CO</b>									<b>17</b>	<b>21</b>
CO <sub>2</sub>							0,15	0,13		
SO <sub>2</sub>										
HC*									9,7	9,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>										
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,001	0,001				0,02				
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,70	0,91								
CH <sub>4</sub>	0,004	0,004								
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,01	0,01				0,01				
H <sub>2</sub>		0,003				0,002				
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b>	<b>0,15</b>	<b>0,12</b>	<b>0,10</b>	<b>0,01</b>					<b>0,02</b>	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	0,12	0,09	0,10	2,3				2,25		
CH <sub>2</sub> O				15,7				15		
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>				1,3				1,25	0,04	0,17

\*Hidrocarbonetos totais

Tabela 7: Produtos da combustão da glicerina bruta, loira ou com adição de gordura e frituras.

	(METZGER, 2007)			(PATZER, 2007)	(VALLIYAPPAN et al.,2008) Atm. de N <sub>2</sub>				(STRIUGAS et al.,2008)		(BOHON et al., 2011)		(STEINMETZ et al., 2013).	
	G. BRUTA Oleo soja	G.BRUTA Frituras	G.BRUTA Gordura de frango	90% Frituras 10% Glicerina	GLICERINA BRUTA				G. LOIRA (80% glicerol)	EMULSÃO (Glicerol, óleo, biodiesel, metanol e emulsificantes)	METIL. Gordura de frango (50- 70% glicerol)	DEMETIL. (70-88% glicerol)	METIL. (50-70% glicerol)	DEMETIL. (70-88% glicerol)
Temp.	650°C	600°C	550°C	208,3°C	650 °C	700 °C	750 °C	800°C	1000°C	1000°C	1782°C	1716°C	686°C	726°C
<b>Razão CO/CO<sub>2</sub></b> (ppmv)	<b>0,13</b>	<b>0,12</b>	<b>0,24</b>		<b>0,04</b>		<b>20</b>	<b>3</b>						
<b>NOx</b>					<b>109</b>				<b>0,03</b>	<b>0,13</b>	<b>146,5</b>	<b>118,3</b>	<b>45</b>	<b>119</b>
<b>CO</b>					<b>2,0</b>				<b>0,05</b>	<b>0,008</b>			<b>31</b>	<b>322</b>
CO <sub>2</sub>											403	480,83		
SO <sub>2</sub>					20,39					0,41				
HC					11,86						4,7	7,1	9,7	9,1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					0,10									
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>						0,003	0,003	0,002	0,14					
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>						0,005	0,003	0,001	0,20					
CH <sub>4</sub>						0,01	0,01	0,01	0,002					
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>						0,01	0,01	0,01	0,002					
H <sub>2</sub>						0,06	0,005	0,004	0,004					
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O</b>					<b>&lt;0,004</b>					<b>0,001</b>			<b>0,01</b>	<b>0,01</b>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O					<0,004									
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>													0,19	0,031
Particulado ≤ 10µm					4,59 g/Nm <sup>3</sup>				11,9 g/m <sup>3</sup>	0,5 g/m <sup>3</sup>		3,80 g/m <sup>3</sup>		

\*Hidrocarbonetototais

### 3.7. PRINCIPAIS POLUENTES NO PROCESSO DE COMBUSTÃO

Os principais poluentes atmosféricos emitidos nos processos de combustão são monóxido de carbono, compostos orgânicos (hidrocarbonetos não queimados ou apenas parcialmente oxidados), particulados, óxidos sulfurosos e óxidos nitrogenados. Podem-se apresentar como partículas sólidas, aerossóis ou gases e, geralmente, dividem-se em dois grupos distintos:

- Poluentes primários (CO, NO<sub>x</sub>, HC e material particulado), emitidos diretamente de fontes identificáveis;
- Poluentes secundários (ozônio, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nitrato de peróxiacila (PAN), etc.), produzidos na atmosfera pela interação entre dois ou mais poluentes primários ou por reação com os constituintes atmosféricos normais (CÓNSUL *et al.*, 2004).

#### 3.7.1. Óxidos de Nitrogênio

O termo NO<sub>x</sub> representa a combinação de monóxido e dióxido de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>). A formação dos NO<sub>x</sub> depende da temperatura de queima, da vazão entre ar e combustível e da umidade (LUCON, 2003).

O dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) é um gás marrom avermelhado com odor forte e muito irritante. Pode formar ácido nítrico, nitratos e compostos orgânicos tóxicos. É gerado na combustão em veículos automotores, processos industriais em geral, usinas termelétricas e incineração e contribui para a deposição ácida, formação de ozônio a nível do solo e o aumento da concentração de gases do efeito estufa (MARTINS, 1998).

#### 3.7.2. Monóxido de Carbono

O monóxido de carbono (CO) é um gás tóxico incolor e inodoro, produzido pela combustão incompleta na queima de biomassa e de combustíveis fósseis. É considerado ponto de referência no cálculo da eficiência de combustão. As razões para a formação de CO podem ser o baixo excesso de ar, tempo de residência reduzido e baixas temperaturas (KHAN *et al.*, 2009).

### 3.7.3. Acroleína

A acroleína ( $C_3H_4O$ ) é normalmente obtida pela desidratação do glicerol. É formada quando o glicerol  $C_3H_8O_3$  é aquecido em torno de  $280^\circ C$  (METZGER, 2007). Essa substância é tóxica em concentrações muito baixas. Na temperatura ambiente é um gás amarelado e possui odor e sabor amargo. Apesar de ser encontrada na superfície da água e no solo, a acroleína evapora-se rapidamente ou torna-se inativa em consequência do estabelecimento de ligações, assim é improvável que prevaleça muito tempo no ambiente. A Agência de Proteção Ambiental norte americana (US Environmental Protection Agency - EPA) verificou que a acroleína era liberada em processos fabris que utilizam o glicerol ou outros produtos químicos orgânicos, assim como na fumaça de cigarros, incêndios florestais e os gases de escape de veículos. Também foi identificada no melaço de cana-de-açúcar, na carne de porco, músculo do peito de frango e em gorduras animais e óleos vegetais (US Environmental Protection Agency - EPA, 2003). Em 2003, o EPA publicou um estudo que verificou a presença de acroleína em bares e restaurantes em concentrações de até 0,12 ppmv; em residências que utilizam fogões a lenha com concentrações de até 0,002ppmv e em ambientes que contêm fumaça de cigarro em concentrações, como de 0,30 ppmv. Nos experimentos com exposição de seres humanos à acroleína, observou-se que ao passar do tempo os indivíduos aumentaram a frequência no piscar de olhos e da respiração e irritação nos olhos, nariz e garganta após certo tempo de exposição. As concentrações de 0,09 ppmv causam para irritação ocular, 0,30 ppmv irritação da garganta e 0,15 ppmv irritação nasal. Os pesquisadores concluíram que uma exposição de 153 ppmv por 10 minutos pode ser fatal ao ser humano (US Environmental Protection Agency - EPA, 2003).





## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A infraestrutura disponível para a realização deste trabalho contou com o Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), Núcleo de Materiais Cerâmicos e Vidros (CERMAT), Laboratório Interdisciplinar de Materiais (LABMAT), Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET) e Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT), pertencentes ao Depto. de Engenharia Mecânica (UFSC). Laboratório de Eletroforese Capilar (LABEC) Depto. de Química (UFSC). Central de Análises (CAEQA) Depto. Engenharia Química e de Alimentos (UFSC).

### 4.1. SELEÇÃO DE MATERIAIS

Foram utilizadas como matérias-primas para a síntese via combustão, o nitrato de alumínio nonahidratado p.a.,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (VETEC), nitrato de magnésio hexahidratado p.a.,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (VETEC) e combustíveis comerciais e residuais:

#### **Combustíveis comerciais:**

- Sacarose ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  - SYNTH),
- Glicerina pura ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  – VETEC),
- Gel comercial - SIMULGEL NS (acrilato de hidroxietilo/ acriloidimetiltaurato de sódio copolímero -  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  /esqualeno -  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  / polissorbato 60 -  $\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{O}_{26}$ (FAGRON)).

#### **Combustíveis residuais:**

- Glicerina loira,
- Glicerina bruta
- Glicerina loira seca por 24h em estufa 100°C,
- Glicerinas loira seca por 24h em estufa 100°C + 2% em massa de gel comercial (SIMULGEL NS),

A glicerina bruta (alto teor de ácidos graxos) e a semi-purificada, mais conhecida como glicerina "loira" (baixo teor de ácidos graxos), foram fornecidas pela empresa BIOPAR – Bioenergia do Paraná. Esta

última foi submetida a aquecimento em estufa 100 °C por 24 horas com a finalidade de mudar o seu estado físico para gel e aumentar a velocidade da reação de combustão. Após este aquecimento testou-se também a glicerina loira residual com adição de gel comercial (2% em massa).

A Tabela 8 mostra a composição das glicerinas residuais: glicerina loira fornecida por BIOPAR e glicerina bruta conforme teste realizados por Carvalho *et al.* (2012).

O teor de glicerol nas amostras foi confirmado pelo método do periodato na central de análises (CAEQA-UFSC):

Glicerina bruta = 56,5% de glicerol;

Glicerina loira = 88,7% de glicerol.

Tabela 8: Composição das glicerinas residuais: glicerina loira fornecida por BIOPAR e glicerina bruta conforme teste realizados por Carvalho *et al.*, (2012).

	<b>Nutrientes</b>	<b>Glicerina bruta</b>	<b>Glicerina loira</b>
<b>(% em massa)</b>	Glicerol total	56,5	88,7
	Umidade	4,99	7,40
	Proteína bruta	0,05	
	Ácidos graxos	23,3	
	MONG**	37,3	
	Metanol	10,6	
	Cinzas	4,45	
	Cloreto de sódio	3,52	0,30
	Potássio	0,17	
	Sódio	1,62	
	Cloreto	0,46	
<b>ppm</b>	Cálcio	83,2	
	Fósforo	203	
	Magnésio	42,9	
	Cobre	0,16	
	Cromo	0,24	
	Ferro	22,4	
	Zinco	1,95	
	Manganês	0,44	
	Alumínio	52,82	
	Cobalto	0,53	
<b>g/cm<sup>3</sup></b>	Densidade	1,09	
	pH	8,75	

\*\* MONG- matéria orgânica não glicerínica definida como 100 - [teor glicerol (%) + teor de água (%) + teor de cinzas (%)].

Com o intuito de preparar espumas cerâmicas por réplica, foram selecionadas esponjas de poliuretano (10 ppi - INOAC Corporation – Japão) com porosidade aberta de 97% e densidade de  $0,03 \text{ g/cm}^3$ . Estas foram cortadas na forma de cilindros com dimensões nominais de 70 mm de diâmetro e 20 mm de altura. O pó de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sintetizado foi utilizado para a preparação das suspensões com acetona P.A. (LAFAN) como solvente e como dispersantes: Ácido cítrico anidro (VETEC), Darvan C-N (VANDERBILT), Dolapix (ZSCHIMMER& SCHWARZ) e uma mistura de gliceras residuais (80% de glicerina loira e 20% de glicerina bruta em massa (80:20)).

## 4.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

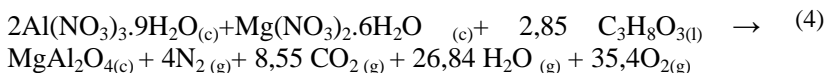
### 4.2.1. Estequiometria da reação

O balanceamento das soluções contendo os nitratos de alumínio e magnésio e os combustíveis (sacarose, gel e glicerina), foram derivados do total das valências usando os conceitos da química propelente, ajustadas para a ocorrência da oxidação completa (JAIN *et al.* 1981). O alumínio, o magnésio, o carbono, e o hidrogênio foram considerados como elementos redutores, os quais apresentam as valências correspondentes a +3,+2,+4 e +1. O oxigênio foi considerado como um elemento oxidante com valência -2 e o nitrogênio foi considerado de valência 0. Assim o total das valências calculadas do nitrato de alumínio, nitrato de magnésio e dos combustíveis (sacarose, gel e glicerina) pela soma aritmética das valências de oxidação (-15, -10) e redução foi de +48, +540, +14 para a sacarose, gel e glicerina, respectivamente.

Usando os precursores metálicos numa razão molar de 2:1 ( $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a composição estequiométrica para glicerina, da mistura redox demanda que  $2(-15)+1(-10) +n(14) =0$ , ou  $n=2,85$  mols.

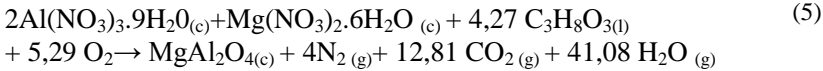
As reações, abaixo, mostram os reagentes e produtos da reação de síntese, suas proporções e respectivas entalpias de reação, usando a glicerina como combustível, nas Equações (4 - 8):

**Glicerina:** Estequiométrica ( $n=2,85$  mols)



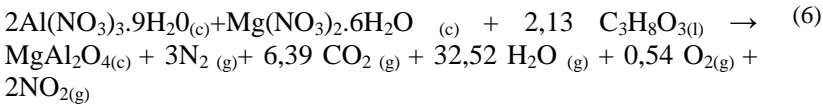
$$\Delta H^0 = -957,03 \text{ kcal}$$

**Glicerina:** Rico em combustível +50% (n=4,27 mols)



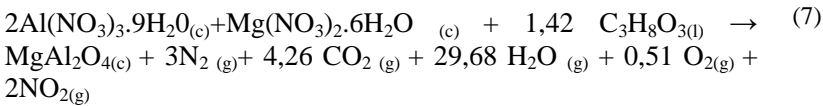
$$\Delta H^0 = -1458,60 \text{ kcal}$$

**Glicerina:** Deficiente em combustível -25% (n=2,13 mols)



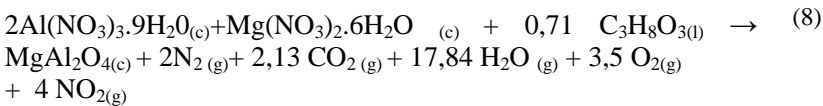
$$\Delta H^0 = -686,87 \text{ kcal}$$

**Glicerina:** Deficiente em combustível -50% (n=1,42 mols)



$$\Delta H^0 = -436,08 \text{ kcal}$$

**Glicerina:** Deficiente em combustível -75% (n=0,71 mols)



$$\Delta H^0 = -193,21 \text{ kcal}$$

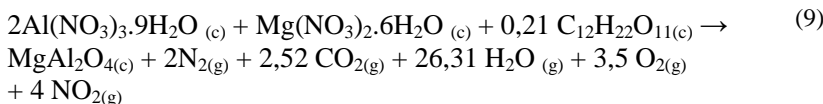
O tamanho de cristalito cresce com o aumento da quantidade de combustível e isto pode ser atribuído ao aumento da temperatura de chama, que assistiria em energia o crescimento dos cristais (PUROHIT *et al.*, 2001; BERGMANN, 2008). Assim, para promover a redução de tamanhos de partículas e elevar as áreas superficiais, a composição escolhida foi a deficiente em combustível (-75 %).

Para a glicerina, foi utilizada a mesma razão molar para os precursores metálicos, isto é, 2:1. A composição deficiente foi calculada em  $n = 2,85 - 75 \% = 0,71$  mols. Os reagentes foram combinados na proporção molar de 2:1:0,71.

As equações foram balanceadas na composição deficiente (-75%) para os outros combustíveis. Para a sacarose, a composição foi de  $n = 0,833 - 75 \% = 0,21$  mols. Os reagentes foram combinados na proporção molar de 2:1:0,21. Para o gel, foram utilizados os mesmos precursores metálicos numa razão molar de 2:1. A composição estequiométrica, da mistura redox demanda:  $2(-15) + 1(-10) + n(540) = 0$ , ou  $n=0,07$  moles. A composição deficiente em -75 % ficou em  $n=0,01$  moles. Os reagentes foram combinados na proporção molar de 2:1:0,01.

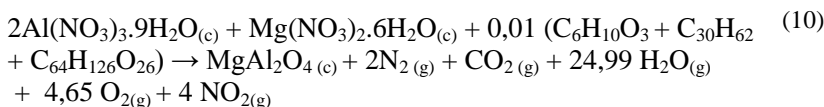
As Equações (9) e (10) mostram o balanceamento para os combustíveis sacarose e gel comercial.

**Sacarose:** Deficiente em combustível ( $n=0,21$  mols)



$$\Delta H^0 = -177,72 \text{ kcal}$$

**Gel:** Deficiente em combustível ( $n=0,02$  mols)



Usando os dados termodinâmicos para os reagentes e os produtos foram calculadas, a entalpia de combustão e as temperaturas de chama adiabática, teóricas, em função da razão molar de combustível para o glicérol e sacarose. Não foi possível encontrar a entalpia de formação para os componentes do gel comercial, portanto a entalpia da reação para este combustível não foi calculada.

Os dados termodinâmicos (Tabela 9), considerados para os reagentes e produtos, foram obtidos da literatura (PERRY, SMITH *et al.*, 2007; PUROHIT *et al.*, 2001.). A presença de ácidos graxos e metanol na glicerina bruta, foi considerada. Os dados termodinâmicos

dos ácidos graxos presentes na glicerina bruta foram relatados por ACA-ACA *et al.* (2009).

Tabela 9: Dados termodinâmicos (PERRY, SMITH *et al.*, 2007; PUROHIT *et al.*, 2001).

Composto <sup>a</sup>	$\Delta H_f^0$ (kcal/mol)	$C_p$ (kcal/mol)
$C_3H_8O_{3(l)}$	-159,93	
$C_{12}H_{22}O_{11(c)}$	-530,02	
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_{(c)}$	-189	
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O_{(c)}$	-897,57	
$MgAl_2O_{4(c)}$	-547,38	$n. 1,90. (T-T_{ref})$
$CO_{2(g)}$	-93,99	$5,45 \cdot (T-T_{ref}) + (0,00145 \cdot (T^2 - T_{ref}^2)/2+0). (T^3 - T_{ref}^3)/3-125700). (T^1 - T_{ref}^1)/-1). n. 1,98$
$H_2O_{(g)}$	-57,79	$3,47 \cdot (T-T_{ref}) + (0,00145 \cdot (T^2 - T_{ref}^2)/2+0). (T^3 - T_{ref}^3)/3-12100). (T^1 - T_{ref}^1)/-1). n. 1,98$
$N_{2(g)}$	0	$3,28 \cdot (T-T_{ref}) + (0,00059 \cdot (T^2 - T_{ref}^2)/2+0). (T^3 - T_{ref}^3)/3-4000). (T^1 - T_{ref}^1)/-1). n. 1,98$
$O_{2(g)}$	0	$3,62 \cdot (T-T_{ref}) + (0,00050 \cdot (T^2 - T_{ref}^2)/2+0). (T^3 - T_{ref}^3)/3-22700). (T^1 - T_{ref}^1)/-1). n. 1,98$
$NO_{2(g)}$	-33,02	$4,98 \cdot (T-T_{ref}) + (0,0011 \cdot (T^2 - T_{ref}^2)/2+0). (T^3 - T_{ref}^3)/3-79200). (T^1 - T_{ref}^1)/-1). n. 1,98$

<sup>a</sup>(l) líquido, (c) = cristalino, (g)= gás. <sup>b</sup>T =Temperatura absoluta, T<sub>ref</sub>=298K.

Expressando a entalpia de combustão, nas Equações (11) e (12):

$$\Delta H^0 = (\sum n \Delta H_f^0)_{\text{produtos}} - (\sum n \Delta H_f^0)_{\text{reagentes}} \quad (11)$$

$$\Delta H^0 = \int_{25}^T (\sum n C_p)_{\text{produtos}} dT \quad (12)$$

onde  $n$  é o número de mols,  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de formação dos reagentes e produtos respectivamente,  $T$  é a temperatura de chama adiabática,  $C_p$  é a capacidade calorífica a pressão constante.

As temperaturas máximas de reação foram medidas por termopar tipo K e termógrafo digital. O rendimento da reação foi calculado em função da quantidade de  $MgAl_2O_4$  formado, levando em consideração a proporção molar da equação, e com base na massa total dos reagentes usada (50g).

O volume de gases gerados foi calculado com base na proporção molar das Equações (8,9 e 10) e usando a equação geral dos gases (Equação de Clayperon).

O custo da produção dos pós foi calculado a partir do consumo de kilowatt horas dos fornos nos ciclos térmicos e os custos das matérias-primas utilizadas na síntese. O consumo de kilowatt horas (Kwh) foi calculado pela Equação (13) (ANEEL, 2015):

$$Kwh = \left[ \frac{\text{Potência do Forno (W)} \times \text{Número de horas (Ciclo térmico)}}{1000} \right] \quad (13)$$

onde o custo médio do Kwh no estado de Santa Catarina: R\$0,35.

As potências dos fornos utilizados são:

- Forno Mufla: 250(W) e
- Forno Tubular: 3000(W).

## 4.2.2. Síntese dos pós precursores

Para a síntese por combustão foram investigadas duas rotas: aquecimento convencional e aquecimento rápido.

### 4.2.2.1. Aquecimento convencional

Na síntese por combustão com aquecimento convencional, os precursores de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em proporção molar de 2:1 foram dissolvidos em 20 % (em massa) de água deionizada e sujeito a agitação em agitador magnético, com aquecimento a 70 °C até o início da reação com a adição dos combustíveis: sacarose, glicerina pura, glicerina loira, glicerina loira seca 24 h, glicerina loira seca 24 h + gel e gel comercial. Os produtos formados foram calcinados em forno mufla a 25°C e taxa de aquecimento de 10°C/ min até as temperaturas de 800 e 900 °C, por 120 min.

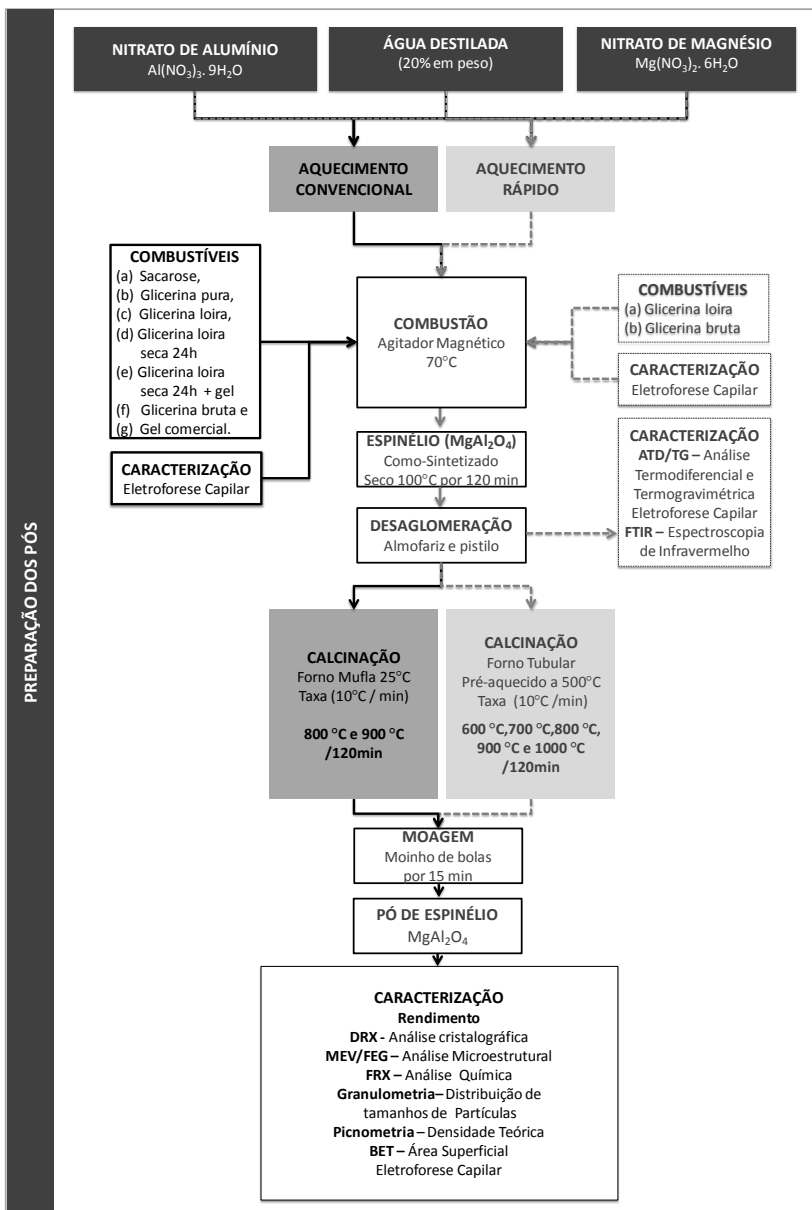
### 4.2.2.2. Aquecimento rápido

A calcinação dos pós com o forno pré-aquecido a 500 °C foi chamada de aquecimento rápido, desenvolvida com o intuito de inibir a formação de acroleína (entre 200 e 300 °C). Assim, no aquecimento rápido os precursores ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram misturados a uma razão de 2:1 moles e dispersos em 20 % (em massa) de água deionizada e submetidos a agitação magnética, a 70 °C por 15min. O combustível, glicerina loira ou bruta (0,71 moles), foi adicionado para o início da reação que se manteve por 60 min. Subsequentemente, a mistura foi colocada em um forno tubular pré-aquecido a 500 °C, e com taxa de aquecimento de 10°C /min até as temperaturas de calcinação de 600, 700, 800 e 900 °C, por 120 min., para o combustível glicerina loira. Para o combustível, glicerina bruta, as misturas foram calcinadas a 600, 700, 800, 900 e 1000 °C, por 120 min. Os pós obtidos, após calcinação, foram desaglomerados a seco por 15 min em moinho de bolas (CT 242 - SERVITECH).

A Figura 11 mostra o fluxograma da preparação dos pós precursores.



Figura 11: Fluxograma do processo de produção do  $MgAl_2O_4$ .



### 4.2.3. Preparação de compactos de pós

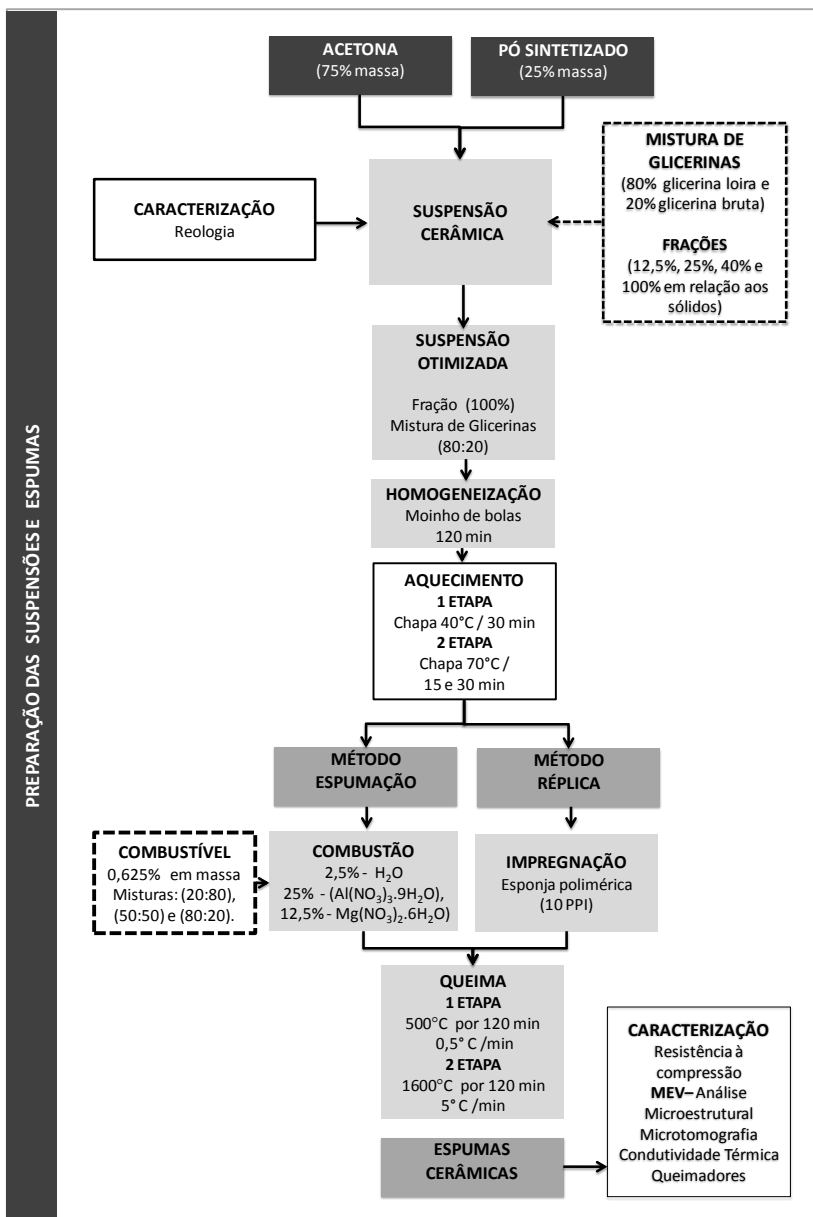
A fim de definir um ciclo de queima com o intuito de obter espumas cerâmicas com paredes (*struts*) de alta densidade, pós obtidos por diferentes rotas e combustíveis: glicerina loira, glicerina loira (aquecimento rápido), glicerina bruta e glicerina bruta (aquecimento rápido), calcinados a 900°C, foram compactados uniaxialmente a 5,4 MPa em uma matriz de aço cilíndrica por meio de uma prensa hidráulica (Bovenau P10 ST). Os compactos de pós obtidos (10 x 10 mm) foram secos (110 °C/120 min) e queimados a diferentes temperaturas (1450, 1500, 1550, 1600 e 1650 °C) com velocidade de aquecimento de 5 °C/min, por 120 min,

As densidades aparentes das amostras queimadas foram determinadas aplicando-se o princípio de Arquimedes com imersão em água a 22°C, utilizando-se um equipamento Shimadzu Ax200 com precisão de 0,001 g equipado com kit para medição da densidade SMK 401. As densidades relativas foram determinadas pela razão entre as densidades aparentes e as densidades reais das amostras de pós do materiais queimados em diferentes temperaturas as quais foram determinadas por meio de um picnômetro a He (AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA).

### 4.2.4. Preparação de suspensões cerâmicas e espumas

A Figura 12 mostra o fluxograma da preparação das suspensões cerâmicas e formação das espumas.

Figura 12: Fluxograma de preparação das suspensões e espumas.



#### 4.2.4.1. *Preparação das suspensões cerâmicas*

Os dispersantes, polimetacrilato de amônio (Darvan C-N), poliacrilato de amônio (Dolapix CE 63), ácido cítrico e glicerina residual (mistura 80:20), foram adicionados nas frações de (5; 5,5; 6 e 6,5 %) em soluções aquosas (25% em massa de sólidos).

Suspensões cerâmicas contendo acetona (75% em massa), pó obtido por aquecimento rápido utilizando glicerina loira como combustível, calcinado a 900°C e desaglomerado por 15 min (25% em massa) e uma mistura de gliceras residuais (80% de glicerina loira e 20% de glicerina bruta) em diferentes frações (12,5; 25; 40 e 100%) em relação aos sólidos, foram preparadas sem um moinho de bolas (CT 242 - SERVITECH), por 120 min.

#### 4.2.4.2. *Preparação de espumas cerâmicas*

Com o objetivo de obter espumas cerâmicas, dois métodos de preparação foram utilizadas, a partir de uma suspensão estabilizada.

- **Método da Termoespumação**

Após a homogeneização em moinho de bolas (CT 242 - SERVITECH) por 120 min a suspensão contendo acetona (75% em massa), pó obtido (25% em massa) e uma mistura de gliceras residuais (80% de glicerina loira e 20% de glicerina bruta) na fração de 100% em relação aos sólidos, foi aquecida a 40°C/30 min até enrijecer.

Com o intuito de promover a espumação ativada termicamente, a suspensão foi aquecida a 70°C/15 min e, então, adicionados (em massa): 2,5% de água destilada, 25% de  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ , 12,5% de  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  e 0,625% de mistura de gliceras (80:20) agitada por 5 min a 950 rpm em batedeira doméstica (Philips Walita, 200 W). A mistura (suspensão) permaneceu por 30 min na chapa de aquecimento e, a seguir, ainda fluida (com as bolhas) foi vazada em outro recipiente. As espumas resultantes foram secas a 40°C/24h em estufa (SPLabor, Modelo SP 100).

- **Método da Réplica**

Após a homogeneização em moinho de bolas (CT 242 - SERVITECH) por 120 min, a suspensão contendo acetona (75% em

massa), pó obtido (25% em massa) e uma mistura de glicerinas (80:20) na fração de 100% em relação aos sólidos, foi aquecida a 40°C/30 min até enrijecer. Posteriormente, a suspensão foi aquecida a 70 °C por 15 e 30 min. Esponjas de Poliuretano (PU - 10 ppi) foram impregnadas por imersão na suspensão e o excesso removido numa etapa posterior. Subsequentemente, as esponjas impregnadas foram secas por 24 h à temperatura ambiente.

#### **4.2.5. Processo de queima**

Neste trabalho, as esponjas impregnadas pelo método da réplica e as espumas obtidas por termoespumação, foram queimadas a 600 °C/120 min (velocidade de aquecimento de 0,5 °C/min) e em seguida, a 1600 °C/120 min (velocidade de aquecimento de 5 °C/min) uma vez que na faixa de temperatura entre 1600 e 1650 °C, as densidades relativas dos compactos queimados foram mais elevadas (ciclo térmico otimizado).

### **4.3. CARACTERIZAÇÃO**

#### **4.3.1. Análises químicas e físicas**

##### *4.3.1.1. Fluorescência de raios X*

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para determinação da composição química quantitativa em equipamento BRUKER, modelo S2 Ranger, com tubo de paládio e potência de 50 W. A análise química foi realizada para os pós calcinados a 900 °C/120 min obtidos por aquecimento convencional utilizando os combustíveis: sacarose, glicerina pura, gel, glicerina loira, glicerina loira (seca por 24 h), glicerina loira (seca por 24 h + gel) e glicerina bruta. Por aquecimento rápido foram utilizados como combustíveis as glicerinas loira e bruta.

##### *4.3.1.2. Análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG)*

A análise foi empregada com o objetivo de avaliar o comportamento térmico, a perda de massa, decomposição, estabilidade, oxidação e reações dos pós obtidos por reação por combustão e secos a 100 °C por 24 h, utilizando os combustíveis, glicerina loira e bruta. Os combustíveis residuais (glicerina loira e bruta) foram analisados

separadamente. A análise (ATD/ATG) foi realizada em um equipamento de análise térmica simultânea STA 449 F1 Jupiter® – Simultaneous TGA-DSC.

#### *4.3.1.3. Espectroscopia do Infravermelho*

Os espectros de infravermelho foram realizados utilizando um equipamento de análise térmica simultânea STA 449 F1 Jupiter® – Simultaneous TGA-DSC com FTIR acoplado (NETZSCH), operando em um modo de transmissão entre  $4500\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ . Os pós analisados (20mg de amostra) obtidos por reação por combustão e secos a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h, utilizando os combustíveis, glicerina loira e bruta. O ensaio foi feito ao ar, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , usando como material de referência a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### *4.3.1.4. Análise dilatométrica (Dil)*

É uma técnica que mede a mudança das dimensões de uma amostra em função da variação controlada da temperatura. As amostras analisadas foram pós calcinados a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 120 min, obtidos utilizando diferentes rota e combustíveis. Por aquecimento convencional, foram utilizados, como combustíveis, glicerinas loira e bruta. Por aquecimento rápido, foram utilizados, como combustíveis glicerinas loira e bruta.

Para a determinação da curva dilatométrica, as 4 amostras dos pós obtidos, descritos acima, foram compactados a 5,4 MPA, com dimensões nominais de (2x3mm) foram aquecidos até  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em atmosfera oxidante (ar) em equipamento de análise dilatométrica (Expert System Solutions, Mísura ODHT).

#### *4.3.1.5. Coeficiente de expansão térmica*

A curva de expansão térmica foi determinada a partir de compactos de pós queimados a  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obtidos por 120 min por aquecimento convencional, utilizando os combustíveis, glicerina loira e bruta. Por aquecimento rápido foram utilizados os combustíveis, glicerina loira e bruta. As 4 amostras dos pós obtidos, descritos acima, foram preparadas na forma de um bastão (~25 mm de comprimento com 5 mm de diâmetro) e submetidas a análise dilatométrica em um dilatômetro Netzsch, DIL 402 C em atmosfera oxidante (ar), a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a  $1450^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.1.6. Condutividade Térmica

A condutividade térmica (k) de 4 amostras cilíndricas, com dimensões nominais de (2,5 x 2,5 mm), de compactos de pós obtidos respectivamente, por aquecimento convencional utilizando glicerina loira e bruta e por aquecimento rápido utilizando glicerina loira e bruta, queimadas a 1600 °C/120 min, foram medidas por meio do equipamento: TCi Thermal Conductivity Analyzer, do fabricante C-THERM TECHNOLOGIES.

#### 4.3.1.7. Análise granulométrica

Para a realização das análises de distribuição e tamanhos de partículas, os sólidos amorfos resultantes da reação de combustão, denominados como-sintetizados foram desaglomerados em moinhos de bolas CT 242 (SERVITECH), calcinados a 900 °C/120 min e então dispersos em ultrassom por 5 min em uma solução aquosa.

A distribuição de tamanhos de partículas foi determinada com um equipamento Zetasizer ZEN3600 (MALVERN). As amostras dispersas em água para análise foram os pós obtidos por aquecimento convencional utilizando como combustíveis: sacarose, glicerina pura, gel, glicerina loira, glicerina loira (seca por 24 h), glicerina loira (seca por 24 h+ gel) e glicerina bruta. Por aquecimento rápido glicerina loira e bruta.

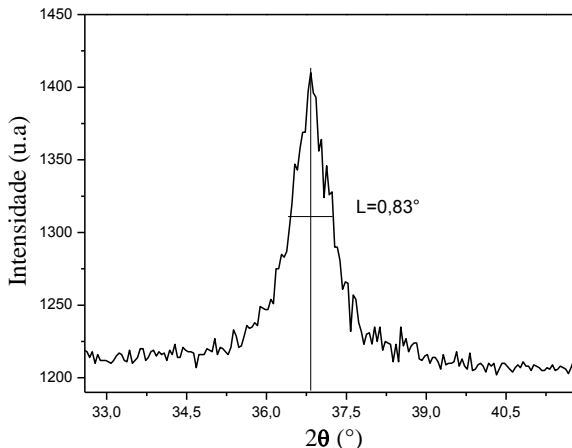
#### 4.3.1.8. Tamanho do cristalito e deformação de rede

O tamanho do cristalito nas partículas de pó foi determinado usando as técnicas de alargamento do pico de difração de raios X. Em geral o tamanho do cristalito é determinado medindo a largura total a meia altura da linha de difração observada (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) e usando a fórmula de Scherrer (Equação 14).

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (14)$$

onde  $d$  é o tamanho do cristalito (nm), 0,9 é o fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X usada,  $B$  é a largura total a meia altura da linha da intensidade máxima (FWHM), com unidade (°), e  $\theta$  (°) é o ângulo de Bragg (SURYANARAYANA & NORTON, 1998) (Figura 13).

Figura 13: Largura a meia-altura da intensidade máxima (FWHM).



Os resultados de tamanhos de cristalitos foram comparados aos obtidos pelo software X'pert High Score Plus 3.0 (PANalytical), que determina o tamanho dos cristalitos e deformação de rede através de um ajuste (*fitting*) dos picos de difração. O método é dividido em dois grupos: a) deconvolução, onde o perfil do pico de difração fisicamente alargado é extraído do perfil de pico observado. b) convolução onde ao contrário do anterior, o perfil do pico observado é ajustado a partir de uma função predeterminada. Tipicamente, um alargamento apreciável dos picos devido ao tamanho de cristalitos, só ocorre quando estes são  $< 100$  nm (BALZAR & LEDBETTER, 1993). No entanto, a técnica é imprecisa, pois não considera fatores como imperfeições cristalinas, entre outros.

#### 4.3.1.9. Determinação das densidades

A densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) foi medida, aplicando-se o princípio de Arquimedes com imersão em água a  $22^\circ\text{C}$ , utilizando-se um equipamento Shimadzu Ax200 com precisão de 0,001 g equipado com kit para medição da densidade SMK 401. Foram medidas as densidades aparentes das espumas produzidas por réplica e termoespumação e os compactos de pós obtidos usando como combustíveis: glicerina loira, glicerina loira (aquecimento rápido), glicerina bruta e glicerina bruta (aquecimento rápido), queimados a  $1600^\circ\text{C}/120$  min.

A densidade teórica ou real ( $\rho_{real}$ ) de pós em diferentes condições foi determinada por picnometria ao hélio, utilizando um equipamento



AccuPyc 1330, Micromeritics, Norcross, GA. Foram medidas as densidade teórica ou real, dos pós calcinados a 900 °C/120 min, usando como combustíveis: sacarose, glicerina loira, glicerina loira (aquecimento rápido), glicerina bruta e glicerina bruta (aquecimento rápido).

A razão entre a densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e a densidade teórica ( $\rho_{real}$ ) define a densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ) (Equação 15).

$$\rho_{rel} (\%) = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \times 100 \quad (15)$$

onde:  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente ( $\text{g/cm}^3$ ) e  $\rho_{real}$  é a densidade teórica ou real ( $\text{g/cm}^3$ ).

Desta forma, a porosidade foi determinada pela Equação (16):

$$\varepsilon = (1 - \rho_{rel}) \times 100 \quad (16)$$

#### 4.3.1.1. Eletroforese Capilar

O ensaio de eletroforese capilar foi utilizado para detectar a presença de glicerina nas misturas de reagentes antes da reação por combustão, após a reação por combustão a 70°C, após a secagem a 100°C e após a calcinação a 900°C, dos pós obtidos na reação por combustão, utilizando glicerinas, loira e bruta, como combustíveis. A reação da glicerina com íons  $\text{IO}_4^-$  (periodato) gera como produto íons  $\text{IO}_3^-$  (iodato). A presença deste último nas soluções analisadas, após adição de periodato, indica a presença de glicerina nas mesmas.

#### 4.3.1.2. Área de superfície específica

A determinação da área de superfície específica foi realizada através da isoterma de adsorção de nitrogênio a 77 K, usando um equipamento Quantachrome Corporation, modelo Autosorb 1 MP. Foram analisados os pós calcinados a 900 °C, obtidos por diferentes rotas e combustíveis. Por aquecimento convencional foram analisados os pós obtidos com sacarose, gel, glicerinas loira e bruta. Por aquecimento rápido foram analisados pós obtidos com glicerinas loira e bruta.

### 4.3.1.3. Reologia

A determinação do ponto isoelétrico das suspensões preparadas foi realizada para determinar o caráter aniônico ou catiônico da suspensão, ou seja, valores de pH em que as partículas tendem ao equilíbrio. Assim, medições do potencial zeta (Malvern, ZEN-3600) de p (0,1%) dissolvido em água foram realizadas. O ponto isoelétrico foi avaliado para diferentes valores de pH usando soluções de HCl ou NaOH, em concentrações de 0,1 e 0,25 molar. A reologia das suspensões foi avaliada usando um viscosímetro rotacional com geometria de cilindros concêntricos, Sistema / modelo 52p Rheomex (HAAKE) com taxas de cisalhamento de 1 a 1000 s<sup>-1</sup>.

### 4.3.2. Análise Estrutural e Microestrutural

#### 4.3.2.1. Análise Cristalográfica

A difração de raios X foi utilizada para determinação das fases cristalinas, teor de fase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formada, determinação de parâmetro de rede e tamanho de cristalito. A análise foi realizada em um difratômetro PW-1830, marca PHILIPS ANALITICAL, utilizando um tubo de cobre, radiação (CuK $\alpha$ ), potência de 40 kV e corrente de 40mA, passo 0,02 ( $^{\circ}2\theta$ ) e intervalo de medida ( $2\theta$ ) entre 2 e 80 $^{\circ}$ .

Foram utilizadas amostras dos pós calcinados a 900 $^{\circ}$ C obtidos por diferentes rotas e combustíveis. Por aquecimento convencional os combustíveis: sacarose, glicerina pura, gel, glicerina loira, glicerina loira (seca 24h), glicerina loira (seca 24h + gel) e glicerina bruta. Por aquecimento rápido foram utilizadas gliceras loira e bruta.

O teor de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formado nos pós calcinados foi estimado a partir da análise de DRX, utilizando o (Equação 17) (DOMANSKI *et al.*, 2004):

$$\left\{ \frac{I(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{\{311\}}}{\sum I(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_{\{311\}} + I(\text{MgO})_{\{200\}} + I(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\{113\}}} \right\} \times 100 \quad (17)$$

onde,  $I$  é a intensidade integrada das reflexões mais intensas do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $2\theta=36,85^{\circ}$ , (311)), MgO ( $2\theta=42,95^{\circ}$ , (200)), e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta= 43,36^{\circ}$ , (113)).

#### 4.3.2.2. *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, MEV-FEG (JEOL JSM-6701F) foi empregado para o estudo da morfologia e tamanhos de partículas. Foram obtidas imagens dos pós calcinados a 900°C e obtidos por aquecimento convencional utilizando-se como combustíveis sacarose, glicerina loira, glicerina loira (seca 24h) + gel e glicerina bruta. Por aquecimento rápido, foram utilizados como combustíveis gliceras loira e bruta. As amostras foram recobertas com ouro e a energia do canhão foi de 10kV.

O microscópio eletrônico de varredura, MEV (JEOL JSM-6390LV) foi empregado para se verificar os aspectos morfológicos das amostras dos compactos de pós obtidos por aquecimento convencional utilizando glicerina loira e bruta e por aquecimento rápido utilizando glicerina loira e bruta queimadas a 1600 °C/120 min. A microestrutura de poros das amostras de espumas obtidas por réplica e por termoespumação pôde ser visualizada a partir de imagens das superfícies de fratura. A porosidade e distribuição de tamanhos de poros foram determinadas por análise de imagens por software IMAGE J<sup>®</sup>, para a amostra de espuma obtida por réplica.

#### 4.3.2.3. *Microscópio eletrônico de transmissão (MET)*

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi empregado para o estudo da aglomeração e dos tamanhos de cristalitos. As amostras de pós obtidos por aquecimento rápido utilizando gliceras, loira e bruta, como combustíveis, foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em solução com álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositados em uma grade de cobre/grafite. O equipamento utilizado foi o JEOL (Modelo JEM – 1011) com filamento de tungstênio de 100 kV.

#### 4.3.2.4. *Microtomografia*

A partir da análise das imagens 3-D, reconstruídas a partir das espumas cerâmicas (termoespumação) obtidas pela técnica de microtomografia computadorizada de raios X ( $\mu$ -CT) fabricante XRadia, modelo Versa XRM-500, pôde-se calcular os seguintes dados: porosidade, conectividade e distribuição de tamanhos de poros. As mesmas foram processadas utilizando-se o software IMAGO<sup>®</sup>, disponibilizado pelo Laboratório de Meios Porosos e Propriedades

Termofísicas (LMPT, UFSC), em associação a *Engineering Simulation and Scientific Software*, ESSS.

### 4.3.3. Comportamento Mecânico

Para determinar a resistência mecânica das espumas cerâmicas produzidas, ensaios de compressão (EMIC, modelo DL 2000) foram realizados em 5 amostras cúbicas ( $25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$ ), com uma velocidade de aplicação de carga de 1mm/min.

### 4.3.4. Teste de operação dos queimadores

Amostras de cerâmicas celulares com 70 mm de diâmetros e 20 mm de altura (dimensões nominais) foram submetidas a teste de operação no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos (LabCET, UFSC).

Os equipamentos, Figuras14 (a) e (b) que compõe a bancada de teste são:

- Medidor de combustível (Gás Natural - GN): Marca Alicate;
- Medidor de Ar faixa de operação de 0 até 200 lpm (Ômega);
- Sonda Termopar Tipo K da OMEGA;
- Queimador;
- Fibra cerâmica (Alumina, Zircônia e Sílica de alta pureza) (DURABLANKET -1400 UNIFRAX)

Figura 14: Fotografias mostrando a bancada de testes utilizada.





A amostra de cerâmica preparada foi inserida na parte superior do cilindro metálico, comprimida em todo o seu perímetro por fibra cerâmica, material isolante. Foi utilizada, como suporte para a amostra, uma placa isolante térmica rígida contendo orifícios para direcionar a vazão de mistura reagente (ar e gás natural pré-misturados), em determinada razão de equivalência ( $\phi$ ). Foram utilizados dois termopares para realizar as medições de temperatura, um na superfície e outro no interior da cerâmica. O escoamento de ar/gás é liberado e a ignição induz a chama para a superfície do queimador. Assim que ocorre a estabilização de chama, em torno de 10 min inicia-se a contagem do tempo de 10 min para cada velocidade de chama ( $u_{ch}$ ) sempre mantendo a frente de chama no interior da cerâmica de modo a fixar uma razão de equivalência (proporção entre ar e combustível) adequada. Ao final dos testes o escoamento de gás foi suprimido de modo que o escoamento de ar promovesse uma taxa de resfriamento maior do que a ambiente.



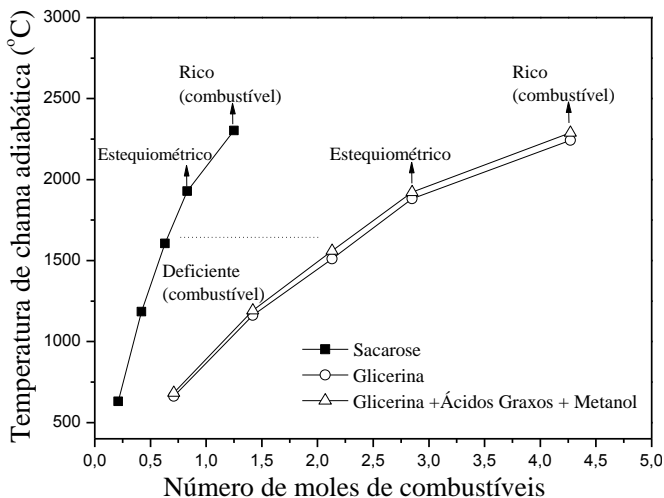
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. TEMPERATURAS DAS REAÇÕES, GASES GERADOS E RENDIMENTO

Alguns parâmetros influenciam as características dos pós, tais como tamanho de cristalito, área superficial, natureza da aglomeração (forte ou fraca), entre outros. Os principais são temperatura de chama gerada durante a combustão que, por sua vez, é dependente da natureza do combustível e da razão combustível-oxidante empregada na reação.

A Figura 15 mostra a variação da temperatura de chama adiabática com o aumento da razão molar combustível/oxidante, para os combustíveis, sacarose, glicerina e (glicerina + ácidos graxos + metanol). Pode-se observar que houve um aumento nas temperaturas de chama adiabática com o aumento da quantidade de combustível utilizado durante a combustão. A presença de ácidos graxos (23,3%) e metanol (10,6%), considerados combustíveis, na composição da glicerina, provocou um pequeno aumento nas temperaturas de chama adiabáticas.

Figura 15: Variação de temperatura de chama adiabática em função da razão molar de combustíveis sacarose, glicerina e glicerina + ácidos graxos + metanol.



Pode-se observar ainda que é necessário maior quantidade de combustível de glicerina para atingir temperaturas levemente inferiores as temperaturas de chama obtidas pelo combustível de sacarose para a maioria das composições. As temperaturas de chama adiabática nas composições deficientes em combustível (-75%) para os diferentes combustíveis, mostrou que somente neste caso, as temperaturas de chama adiabática calculadas para o combustível sacarose foi inferior a temperatura do combustível glicerina. Outro parâmetro importante na produção dos pós é o volume de gases gerados na combustão. Este dissipa o calor do processo e limita o aumento da temperatura, reduzindo esta possibilidade de sinterização prematura entre as partículas primárias. Os grandes aglomerados são desintegrados à medida que é elevada a geração de gases e mais calor é liberado do sistema, ocorrendo uma redução no crescimento das partículas. A evolução dos gases também ajuda a limitar o contato interpartículas, resultando em um produto mais facilmente fragmentável (McKITTRICK *et al.*, 1999; PUROHIT *et al.*, 2001).

A Tabela 10 mostra as temperaturas de chama adiabática calculadas, temperaturas de chama máximas das soluções medidas durante as reações de combustão e número de mols de gases calculados. Pode-se observar que as temperaturas de chama máximas foram muito menores do que os valores calculados teoricamente. Isto pode estar relacionado a perdas por radiação.

Tabela 10: Temperaturas e número de moles de gases calculados.

Nº moles de combustíveis	Amostras (pós)	Temp. de chama adiabática (°C)	Temp. de chama máx.* (°C)	Nº moles de gases
0,21	Sacarose	631	98	46,5
0,02	Gel	-	128,5	56,0
0,71	Glicerina pura	663	96,5	46,3
0,71	Glicerina loira	663	114	48,4
0,47 glicerol 0,07 metanol 0,16 ácidos graxos	Glicerina bruta	683	130	50,5

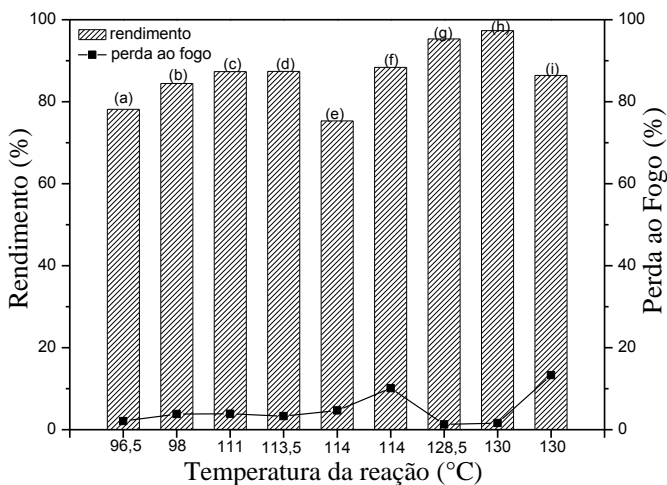
\* Medidas por termopar tipo K e termógrafo digital.



A Tabela 10 mostra que para as glicerinas houve um aumento no número de moles de gases gerados com o aumento das temperaturas medidas nas reações. Neste caso, a presença de outros compostos como ácidos graxos e metanol na glicerina bruta, podem ter contribuído para aumentar a temperatura máxima real da reação, o volume de gases gerados na síntese dos pós e a redução nos tamanhos de partículas.

A Figura 16 (a-i) mostra as respectivas temperaturas de reação para os diferentes combustíveis utilizados, os valores de rendimento após calcinação dos pós obtidos a 900 °C/120 min e seus valores de perda ao fogo.

Figura 16: Rendimento e perda ao fogo em função da temperatura de reação. (a) glicerina pura; (b) sacarose; (c) glicerina loira (seca por 24h + gel); (d) glicerina loira (seca por 24h); (e) glicerina loira; (f) glicerina loira (aquecimento rápido); (g) gel; (h) glicerina bruta e (i) glicerina bruta (aquecimento rápido).



O rendimento é um parâmetro importante na engenharia, porque pode reduzir os custos de produção. Assim, quanto maior o rendimento menor o custo de produção. O rendimentos dos pós obtidos, foram respectivamente: Figura 15: (a) glicerina pura: 78,2 %, (b) sacarose: 84,5 %, (c) glicerina loira (seca por 24h + gel): 87,4 %, (d) glicerina loira (seca por 24h):87,4 %, (e) glicerina loira: 75,3 %, (f) glicerina loira (aquecimento rápido): 88,4 %, (g) gel: 95,3 %, (h) glicerina bruta: 97,3 % e (i) glicerina bruta (aquecimento rápido): 86,4 %.

Pode-se observar que houve uma tendência de aumento no rendimento em função do aumento da temperatura de reação, atingindo o máximo para a glicerina bruta, com 97,3 % e temperatura de 130 °C.

O custo de 1000g de glicerina loira é de (R\$ 0,40), mais baixo em relação a combustíveis usuais como a uréia (1000g/R\$160), a glicina (1000g/R\$ 169) ou de valor alimentar como a sacarose (1000g/R\$ 20). Assim o custo de produção de 1000g de  $MgAl_2O_4$ , foi calculado em R\$ 1.635,5, considerando as potências dos fornos e consumo de kW/h do estado de Santa Catarina, associado ao custo das matérias-primas, precursores enquanto que 1000g de  $MgAl_2O_4$  comercial têm um custo de R\$ 63.200,0 (Sigma-Adrich).

## 5.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O espinélio estequiométrico contém (em massa) 28,3% de MgO e 71,7% em  $Al_2O_3$  (ZHANG & LEE, 2004). Pode-se observar que os valores de alumina variam entre ~ 64,7% a 71,5%, e que a maioria das composições se assemelham a um espinélio rico em MgO, com valores próximos a 30%. As principais impurezas encontradas nas matérias primas do espinélio incluem  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2O$ , CaO e  $SiO_2$ .

A Tabela 11 mostra as composições químicas dos pós sintetizados com diferentes combustíveis e calcinados a 900 °C/120 min.

A perda ao fogo foi maior para os pós produzidos no aquecimento rápido. A perda ao fogo está relacionada com a quantidade de voláteis e matéria orgânica existente no material. O tempo reduzido no aquecimento rápido pode ter influenciado na menor eliminação destes materiais em comparação aos pós produzidos por aquecimento convencional.

Por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível, houve a maior formação do aluminato de magnésio.

Tabela 11: Composições químicas obtidas por fluorescência de raios X (FRX) dos diferentes pós produzidos.

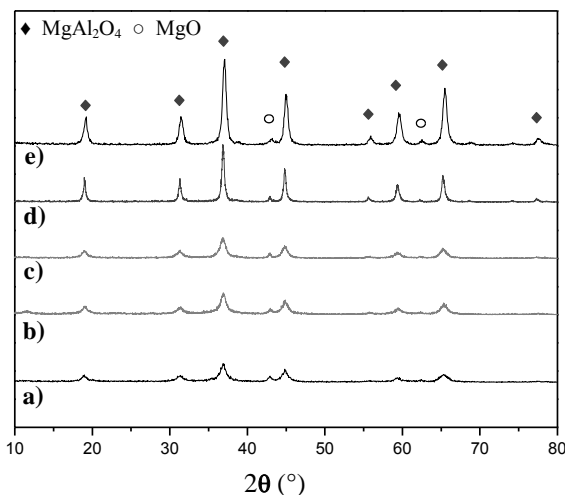
Amostras (pós)	Óxidos constituintes (% em massa)						
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Perda ao Fogo
<b>Estequiométrico</b>	<b>71,70</b>	<b>28,30</b>					
<b>Comercial * Rico em MgO</b>	<b>~66,00</b>	<b>33,50</b>	<b>0,25</b>	<b>0,47</b>	<b>0,04</b>	<b>0,12</b>	
<b>Glicerina loira (aquecimento rápido)</b>	64,95	25,70	0,09	0,09			9,17
	<b>71,50</b>	<b>28,30</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>			
<b>Glicerina loira (seca 24h +gel)</b>	67,47	28,49	0,10	0,19			3,75
	<b>70,10</b>	<b>29,60</b>	<b>0,10</b>	<b>0,20</b>			
<b>Sacarose</b>	67,15	28,90	0,10	0,10		0,10	3,66
	<b>69,70</b>	<b>30,00</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>		<b>0,10</b>	
<b>Glicerina loira (seca 24h)</b>	67,28	29,24	0,10	0,19			3,19
	<b>69,50</b>	<b>30,20</b>	<b>0,10</b>	<b>0,20</b>			
<b>Glicerina bruta</b>	66,80	28,87	0,10	0,10	2,56		1,58
	<b>67,87</b>	<b>29,33</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>2,60</b>		
<b>Glicerina pura</b>	66,00	28,71	0,10	0,10	2,84	0,20	2,06
	<b>67,38</b>	<b>29,32</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>2,90</b>	<b>0,20</b>	
<b>Glicerina bruta (aquecimento rápido)</b>	58,96	25,51	0,09	0,18	3,53		11,74
	<b>66,80</b>	<b>28,90</b>	<b>0,10</b>	<b>0,20</b>	<b>4,00</b>		
<b>Glicerina loira</b>	62,75	29,13	0,10	0,19	3,34		4,49
	<b>65,70</b>	<b>30,5</b>	<b>0,10</b>	<b>0,20</b>	<b>3,50</b>		
<b>Gel</b>	63,93	31,62	0,10		3,06		1,28
	<b>64,77</b>	<b>32,03</b>	<b>0,10</b>		<b>3,10</b>		

\* MR66 - Alcoa (ZHANG&amp;LEE, 2004).

### 5.3. ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA DOS MATERIAIS ESTUDADOS

A Figura 17 mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 800°C/120 min, obtidos por aquecimento convencional com diferentes combustíveis. Os combustíveis utilizados foram: (a) sacarose, (b) glicerina pura, (c) glicerina loira, (d) gel, (e) glicerina bruta. A principal fase cristalina formada foi o aluminato de magnésio,  $MgAl_2O_4$  (JCPDS-21-1152) e como fase secundária o periclásio,  $MgO$  (JCPDS-45-0946).

Figura 17: Difratograma de raios X de amostras de pós calcinados a 800 °C/ 120 min e sintetizados com diferentes combustíveis. (a) sacarose; (b) glicerina pura; (c) glicerina loira; (d) gel; (e) glicerina bruta.



O difratograma de raios X da Figura 17 (e), obtido para o pó produzido com glicerina bruta como combustível, apresentou maior cristalinidade em relação aos pós sintetizados com os demais combustíveis.

A Tabela 12, mostra o teor de  $MgAl_2O_4$  formado, calculado a partir de medições de DRX, dos pós produzidos com diferentes combustíveis e calcinados a 800°C/120 min.

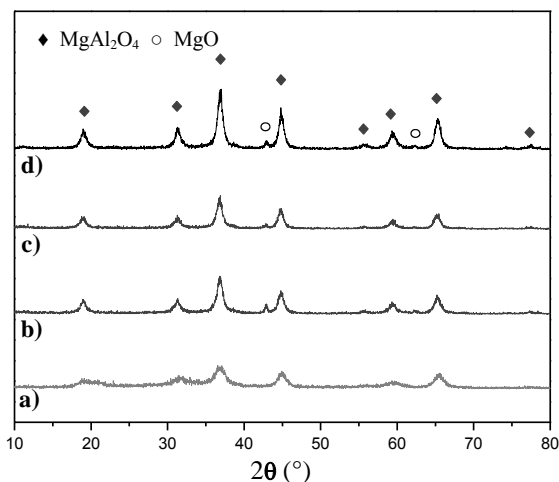
Tabela 12: Teor de  $MgAl_2O_4$  e  $MgO$  (% formação da fase), após calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ , utilizando diferentes combustíveis.

Amostra (pós)	Teor de $MgAl_2O_4$ (% formação de fase)	Teor de $MgO$ (% formação de fase)
Sacarose	79,1	20,9
Glicerina loira	79,4	20,3
Glicerina pura	84,0	12,9
Gel	92,2	4,54
Glicerina bruta	96,2	2,90

A fase  $MgO$  em maior volume (20,9%) foi encontrada para o pó produzido utilizando sacarose como combustível e o menor valor (2,90%), para o pó produzido utilizando glicerina bruta como combustível. Isto pode estar relacionado a maior quantidade de glicerina utilizada (Equação 8) e maior entalpia da reação com glicerina bruta (glicerina + ácidos graxos + metanol -  $\Delta H^0 = -199,78\text{ kcal/mol}$ ), em relação a reação com sacarose ( $\Delta H^0 = -177,72\text{ kcal/mol}$ ).

A Figura 18 mostra os difratograma de raios X dos pós calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$  produzidos por diferentes rotas e utilizando glicerina loira como combustível.

Figura 18: Difratograma de raios X de amostras de pós calcinados a  $800\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ , utilizando diferentes combustíveis Por aquecimento rápido: (a) glicerina loira, e por aquecimento convencional: (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (seca por 24h) e (d) glicerina loira (seca por 24h) + gel.



A Figura 18 (a) mostra o difratograma de raios X do pó calcinado a 800°C/120 min produzido por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível. A Figura 18 (b-d) mostra os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 800°C/120 min produzidos por aquecimento convencional usando como combustíveis: (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (seca por 24h) e (d) glicerina loira (seca por 24h+ gel). No aquecimento rápido, Figura 18 (a), a única fase formada foi o  $MgAl_2O_4$ .

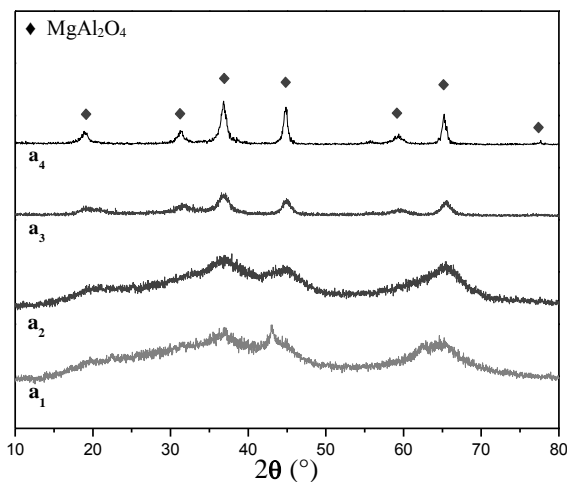
A Tabela 13, mostra o teor  $MgAl_2O_4$  formado, calculado a partir de medições de DRX, para os pós produzidos utilizando somente glicerina loira como combustível, e outras rotas de produção, calcinados a 800°C/120 min. Pode-se observar o maior volume de formação de  $MgAl_2O_4$  (99,9%), para o pó produzido pelo aquecimento rápido, onde os pós são submetidos a temperaturas mais altas, por menor tempo, isto pode ter contribuído para a combustão completa.

Tabela 13: Teor de  $MgAl_2O_4$  e MgO (% de formação da fase), após calcinação a 800 °C/120 min, utilizando diferentes combustíveis.

<b>Amostra (pós)</b>	<b>Teor de <math>MgAl_2O_4</math> (% formação de fase)</b>	<b>Teor de MgO (% formação defase)</b>
Glicerina loira	79,4	20,3
Glicerina loira (seca 24h)	89,7	9,50
Glicerina loira (seca 24h + gel)	90,9	8,66
Glicerina loira (aquecimento rápido)	99,9	-

A Figura 19 (a<sub>1</sub>-a<sub>4</sub>) mostra os difratogramas de raios X de amostras de pós calcinados somente por aquecimento rápido utilizando a glicerina loira como combustível, em diferentes temperaturas de 600, 700, 800 e 900 °C por 120 min.

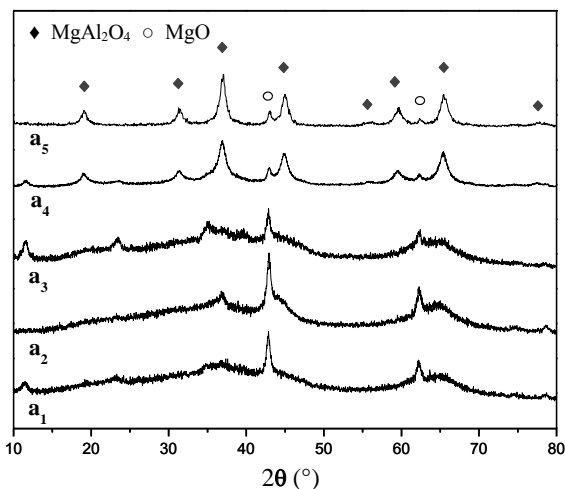
Figura 19: Difratograma de raios X de pós obtidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira e calcinados a: (a<sub>1</sub>) 600 °C (a<sub>2</sub>) 700 °C (a<sub>3</sub>) 800 °C e (a<sub>4</sub>) 900 °C por 120 min.



Por aquecimento rápido, o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é formado a partir de 800°C. Esta temperatura está acima da obtida no aquecimento convencional, observada na análise térmica diferencial de 723°C (Figura 27).

A Figura 20 (a<sub>1</sub>-a<sub>5</sub>) mostra os difratogramas de raios X de amostras de pós produzidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina bruta como combustível e calcinados em diferentes temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000°C por 120 min. A partir da temperatura de calcinação de 900 °C foi possível obter as fases cristalinas, sendo a principal fase formada o aluminato de magnésio, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS-21-1152) e a fase secundária o periclásio, MgO (JCPDS-45-0946). Os pós produzidos por aquecimento rápido, utilizando a glicerina bruta como combustível, mostraram maior alargamento e menor intensidade de picos se comparados ao pó produzido por aquecimento convencional, utilizando a glicerina bruta como combustível. Apesar de, por aquecimento rápido, ocorrer um aumento ainda maior na temperatura de cristalização do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (900 °C) em relação ao aquecimento convencional (746°C), Figura 29, é possível que este pó apresente menor tamanho de cristalitos, e, conseqüentemente, maior área superficial devido as características dos picos (SURYANARAYANA & NORTON,1998).

Figura 20: Difratoograma de raios X de pós obtidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina bruta e calcinados a: (a1) 600 °C (a2) 700 °C (a3) 800 °C (a4) 900 °C e (a5) 1000 °C por 120 min.



A Tabela 14, mostra o teor de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formado, calculado a partir de medições de DRX, para os pós produzidos por aquecimento rápido utilizando glicerina bruta como combustível, calcinados a 900 e 1000 °C, por 120 min. Pode-se observar que, o volume de formação de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é menor do que o produzido por aquecimento convencional a 800 °C/120 min. Isto pode estar relacionado a uma maior dificuldade de homogeneizar a glicerina bruta (pasta) e os precursores para o aquecimento rápido. Neste caso, o menor tempo para realização de reação por aquecimento rápido pode ter dificultado a completa formação do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Tabela 14: Teor de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgO (% de formação da fase), após calcinação a 900 e 1000 °C por 120 min, utilizando, glicerina bruta como combustível.

Amostra (pós)	Teor de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (% formação de fase)	Teor de MgO (% formação de fase)
Glicerina bruta (aquecimento rápido) 900°C	83,4	16,4
Glicerina bruta (aquecimento rápido) 1000°C	87,5	12,2



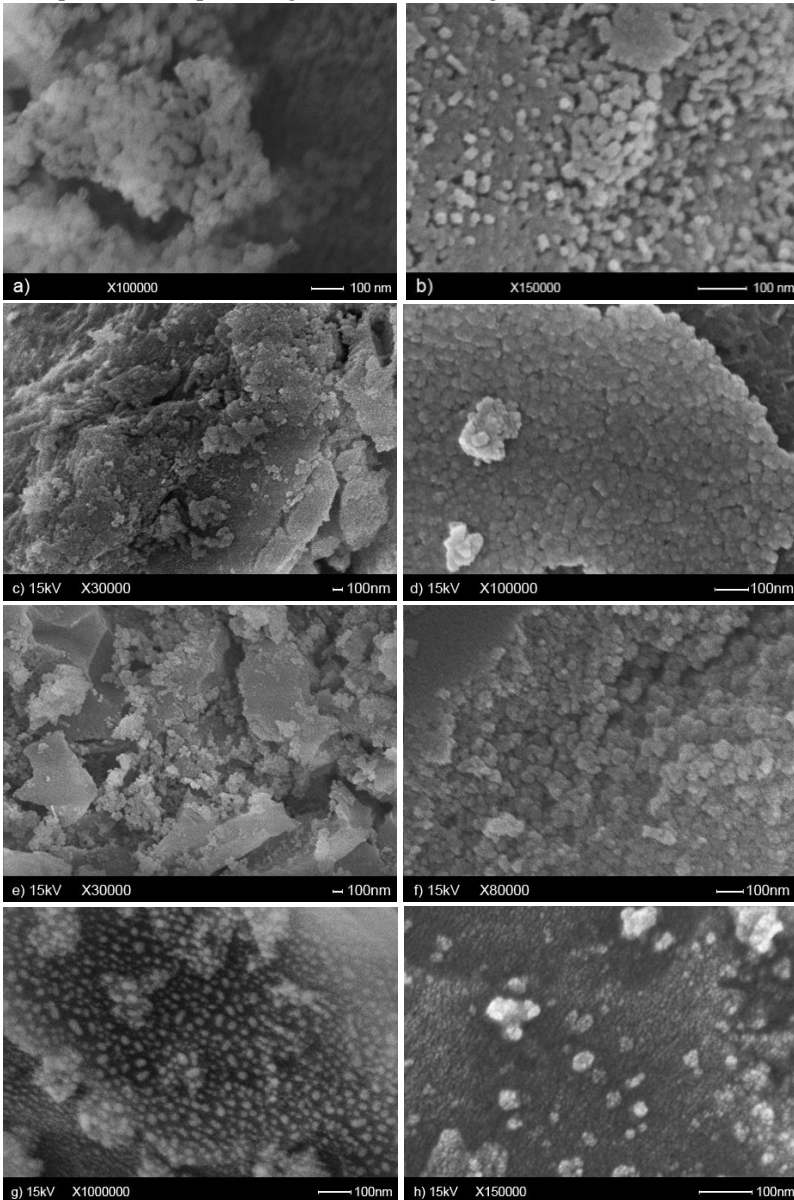
Para facilitar a calcinação de todos dos pós em bateladas foi escolhida a mesma temperatura/tempo de calcinação (900°C/120 min).

#### 5.4. MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS, AGLOMERADOS E AGREGADOS

A partícula pode ser uma simples unidade (partícula primária) formada, por exemplo, por um único cristal ou, pode ser formada por várias subunidades de partículas primárias (partícula secundária) (EDELSTEIN & CAMMARATA, 1996). Partículas em geral, podem apresentar-se em um sistema na forma de aglomerados, onde as partículas são ligadas por forças eletrostáticas como a de van der Waals, ou agregados por fortes ligações resultantes de processos de calcinação, fusão e reação química. A aglomeração está relacionada com a área superficial que as partículas apresentam. Portanto, para nanopartículas existe maior tendência para a formação de aglomerados (QU & MORAIS, 2000). As dimensões das partículas podem ser determinadas por diferentes técnicas de imagem, como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). A medição do tamanho de partícula por MEV permite determinar somente o tamanho das partículas secundárias, associada a sua limitação de magnificação visual e ao número de imagens analisadas.

A técnica (MEV-FEG) foi utilizada para obter as micrografias (Figura 21 (a-h)) dos pós calcinados a 900 °C/120 min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis.

Figura 21: Micrografia (FEG-MEV) dos pós obtidos por aquecimento convencional, usando como combustível: (a) sacarose, (b) glicerina loira seca por 24 h + gel, (c) glicerina pura, (d) gel, (e) glicerina loira e (g) glicerina bruta. Por aquecimento rápido: (f) glicerina loira e (h) glicerina bruta.



O microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG) apresenta uma resolução superior. Assim, foi possível visualizar as partículas primárias (6 nm) para os pós obtidos por aquecimento rápido, usando glicerina bruta (Figura 21 (h)).

A Tabela 15 mostra os tamanhos (diâmetros médios) de partículas secundárias medidos por análise de imagem (MEV-FEG) com auxílio de Software SizeMeter 1.1.

Tabela 15: Tamanhos (diâmetros médios) de partículas secundárias obtidos por (MEV-FEG).

<b>Amostras (pós)</b>	<b>Tamanhos (diâmetros médios) de partículas (nm)</b>
Sacarose	49
Gel	22
Glicerina loira (seca 24h + gel)	24
Glicerina loira	57
Glicerina loira (aquecimento rápido)	35
Glicerina bruta	18,5
Glicerina bruta (aquecimento rápido)	6,0

Pode-se observar, na Tabela 15, que houve uma redução dos tamanhos de partículas produzidos por aquecimento convencional para os pós produzidos por aquecimento rápido, com os combustíveis, glicerina loira e bruta.

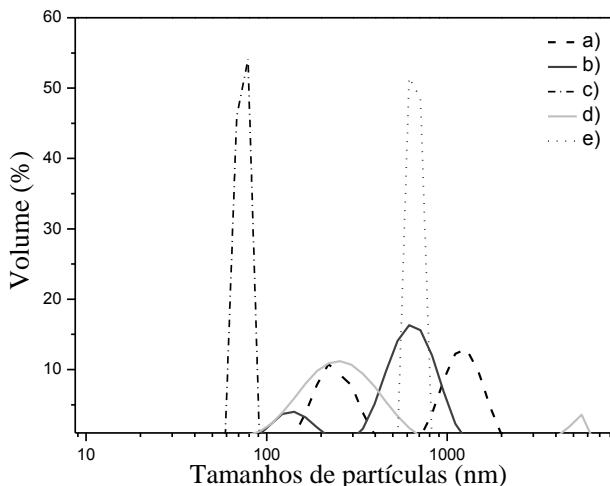
## 5.5. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Nanopartículas têm propriedades únicas devido aos seus pequenos tamanhos de partículas e grande área de contato entre os constituintes nanométricos. Os aglomerados formados pela alta reatividade das nanopartículas, após calcinação, tendem a formar agregados duros com tamanhos submicrométricos, que podem ser medidos como partículas submicrométricas do mesmo tamanho em análise granulométrica a laser (KURKELA *et al.*, 2008).

Neste caso, houve uma variação entre os valores obtidos por análise de imagens (MEV-FEG) e os valores obtidos por análise de espalhamento de luz dinâmica (Nanosizer). Esse fenômeno tem sido observado para a determinação de tamanhos de nanopartículas

(KADOSH *et al.*, 2012). A Figura 22 (a-e) mostra as distribuições de tamanhos de partículas dos pós produzidos por aquecimento convencional.

Figura 22: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos com diferentes combustíveis, por aquecimento convencional: (a) sacarose; (b) glicerina pura; (c) glicerina bruta; (d) gel; (e) glicerina loira.



A Figura 22 (a) mostra uma distribuição bimodal dos tamanhos de pós produzidos utilizando sacarose como combustível. O pó apresentou uma distribuição de tamanhos de partículas de 150 nm, 790 nm e 1630 nm, para frações acumuladas de 10, 50 e 90%, respectivamente. Comportamento similar é observado na Figura 22 (b), a qual mostra uma distribuição bimodal dos tamanhos de pós produzidos utilizando glicerina pura como combustível. O pó apresentou a seguinte distribuição de tamanhos: 10% das partículas possuem diâmetro de 100 nm, 50% das partículas possuem diâmetro de 550 nm e 90 % das partículas possuem diâmetro de 970 nm. A Figura 22 (c) mostra uma distribuição monomodal dos tamanhos de pós produzidos utilizando glicerina bruta como combustível. Os tamanhos foram de 61 nm, 73 nm e 75 nm para as frações acumuladas de 10, 50 e 90%. A Figura 22 (d) apresenta uma distribuição bimodal dos tamanhos de pós produzidos utilizando gel como combustível. Os tamanhos e as respectivas frações acumuladas foram de 90 nm (10%), 230 nm (50%) e 5250 nm (90%). A Figura 22 (e) mostra uma distribuição monomodal dos tamanhos de pós

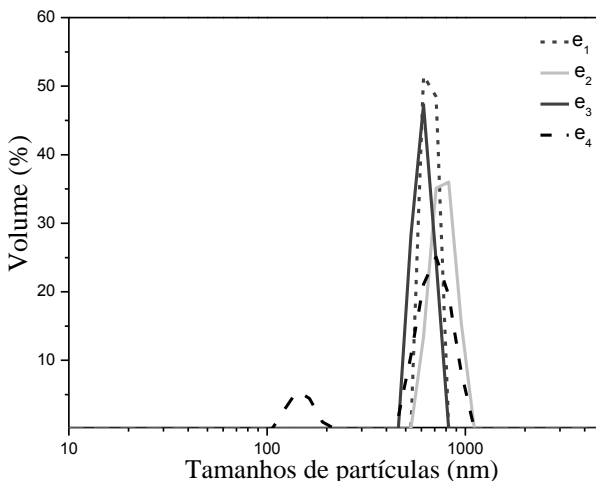
produzidos utilizando glicerina loira como combustível, sendo os tamanhos e as respectivas frações acumuladas de 530 nm (10%), 620 nm (50%) e 730 nm (90%).

Estes resultados são contraditórios com os apresentados na análise de imagens (MEV-FEG) e indicam que o pó é aglomerado. O tempo de moagem de 15 min reduz a aglomeração e promove a quebra dos aglomerados mais fracos. Porém, os aglomerados mais fortes somente poderiam ser fragmentados após horas de moagem. Assim, pós com estreita distribuição de tamanhos de partículas indicam que o tempo de moagem está adequado e que estes pós são menos propensos a aglomeração. Os pós obtidos com os combustíveis, glicerina loira e bruta, apresentaram estas características, apesar de estudos sobre empacotamento de partículas mostrarem que a combinação de partículas com distribuição bimodal resulta em densidades mais altas do que a de partículas com distribuição monomodal (BIRINGER,1989).

Os pós obtidos com glicerina bruta apresentaram menor desvio nos valores do diâmetro médio das partículas entre as diferentes técnicas de mensuração de tamanhos de partículas utilizadas.

A Figura 23 (e<sub>1</sub>-e<sub>4</sub>) apresenta a distribuição de tamanhos de partículas para os pós calcinados a 900 °C, por 120 min, produzidos com o combustível glicerina loira utilizando diferentes rotas.

Figura 23: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos por aquecimento convencional com os combustíveis: (e<sub>1</sub>) glicerina loira,(e<sub>2</sub>) glicerina loira seca por 24h,(e<sub>3</sub>)glicerina loira seca por 24h + gel. Por aquecimento rápido: (e<sub>4</sub>) glicerina loira.

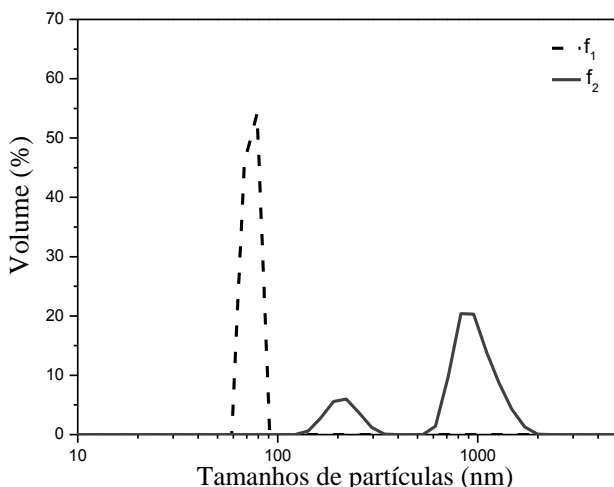


A curva da Figura 23 ( $e_1$ ) corresponde a curva da Figura 22 (e). A Figura 23 ( $e_2$ ) mostra uma distribuição monomodal dos tamanhos de pós produzidos por aquecimento convencional, utilizando glicerina loira seca por 24h, como combustível. Os tamanhos e as respectivas frações acumuladas foram de 550 nm (10%), 720 nm (50%) e 970 nm (90%). A Figura 23 ( $e_3$ ) mostra uma distribuição monomodal dos tamanhos de pós produzidos por aquecimento convencional, utilizando glicerina loira seca por 24h + gel, como combustível. Os tamanhos e as respectivas frações acumuladas foram de 470 nm (10%), 550 nm (50%) e 690 nm (90%). A Figura 23 ( $e_4$ ) mostra uma distribuição bimodal dos tamanhos de pós produzidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível. Os tamanhos e as respectivas frações acumuladas foram de 40 nm (10%), 320 nm (50%) e 440 nm (90%).

Os pós com distribuição bimodal apresentaram uma diminuição nos tamanhos de partículas produzidos por aquecimento rápido, bem como uma diminuição dos tamanhos de aglomerados de 620 nm para 320 nm. Esta diminuição de tamanhos de partículas e aglomerados está de acordo com os resultados obtidos na Figura 21 e Tabela 15.

A Figura 24 ( $f_1$ - $f_2$ ), apresenta a distribuição de tamanhos de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min produzidos com o combustível glicerina bruta utilizando diferentes rotas.

Figura 24: Distribuição de tamanho de partículas para os pós calcinados a 900 °C/120 min, produzidos utilizando glicerina bruta: ( $f_1$ ) por aquecimento convencional e ( $f_2$ ) por aquecimento rápido.



A curva da Figura 24 ( $f_1$ ) corresponde a curva da Figura 22 (c). A Figura 24 ( $f_2$ ) mostra a distribuição bimodal dos tamanhos de pós produzidos por aquecimento rápido utilizando glicerina bruta como combustível. Os tamanhos e as respectivas frações acumuladas foram de 170 nm (10%), 810 nm (50%) e 1510 nm (90%).

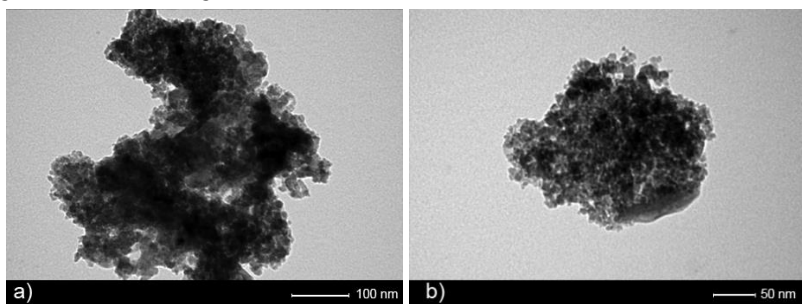
Os menores tamanhos das partículas dos pós produzidos por aquecimento rápido, utilizando glicerina bruta como combustível, mostraram maior aglomeração (810 nm) em relação aos produzidos por aquecimento convencional (73 nm). Assim, a aquecimento rápido mostrou ser mais eficiente para a produção de tamanhos de cristalitos menores, pois reduziu ainda mais o tempo de reação, impedindo o crescimento das partículas. No entanto, as partículas menores tendem a aglomerar com maior facilidade.

## 5.6. TAMANHOS DE CRISTALITOS

A partícula primária pode ser formada por um ou vários cristalitos. No caso das nanopartículas, o tamanho de cristalito pode coincidir com o tamanho da partícula primária. Para os materiais cristalinos, o tamanho das partículas primárias ou tamanhos de cristalitos, pode ser estimado através do alargamento do pico de difração de raios X ou determinado por MET. A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica mais direta para a determinação de tamanhos médios de cristalitos, pois em relação à microscopia eletrônica de varredura (MEV), é menos afetada pelos erros experimentais e /ou propriedades das partículas, como, por exemplo, a deformação de rede (EDELSTEIN & CAMMARATA, 1996).

Por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível obter imagens de alta resolução através das quais foram medidos os tamanhos (diâmetros) médios dos cristalitos, com auxílio de Software SizeMeter 1.1. A Figura 25 (a,b) apresentam micrografias de MET de partículas primárias de  $MgAl_2O_4$ , obtidas por aquecimento rápido, utilizando, respectivamente, gliceras loira e bruta. Pode-se observar que o material é formado por partículas de ordem nanométrica, para ambos os pós, com tamanho (médio) de cristalito ou partícula primária de 9 nm.

Figura 25: Micrografias (MET) dos pós produzidos por aquecimento rápido após calcinação a 900°C/ 120 min utilizando diferentes combustíveis: (a) glicerina loira e (b) glicerina bruta.



Os tamanhos de cristalitos medidos por análise de imagem em imagens obtidas em MET, apresentaram valores próximos aos calculados pela técnica de difração de raios X e com a aplicação da equação de Scherrer. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Tamanhos de cristalitos e deformação de rede, calculados pela técnica de difração de raios X e com a utilização da equação de Scherrer para os pós obtidos, calcinados a 900 °C/ 120 min utilizando diferentes combustíveis.

	Equação de Scherrer		Single line (DRX)
	Tamanho de Cristalito (nm)	Tamanho de Cristalito (nm)	Deformação de Rede (nm)
Sacarose	10,6	15,3	0,025
Gel	22,4	21,9	0,609
Glicerina pura	10,0	12,8	0,967
Glicerina loira	10,0	10,0	1,209
Glicerina loira (aquecimento rápido)	10,0	13,3	0,880
Glicerina loira (seca por 24 h)	10,6	8,1	1,469
Glicerina loira (seca por 24 h + gel)	11,5	9,6	1,257
Glicerina bruta	13,8	13,5	0,742
Glicerina bruta (aquecimento rápido)	13,0	13,3	1,201

Após determinação dos tamanhos de partículas, foram selecionados para a realização deste trabalho, os pós produzidos com



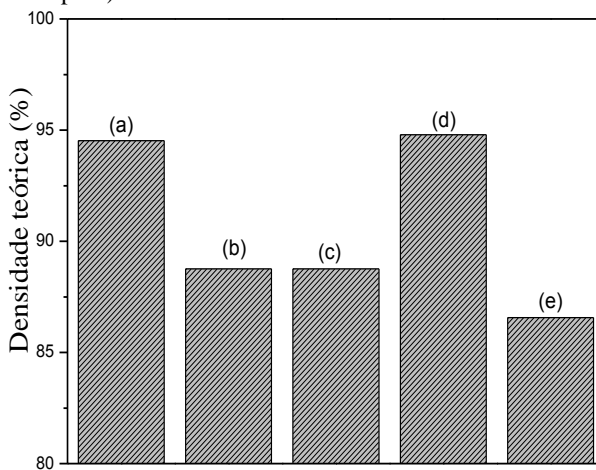
glicerina loira, glicerina loira (aquecimento rápido), glicerina bruta e glicerina bruta (aquecimento rápido) por se tratarem de resíduos de baixo custo e por permitir a comparação entre as diferentes rotas de produção.

## 5.7. DENSIDADE TEÓRICA

A Figura 26 mostra os resultados de medidas de densidade real ou teórica (em %) de pós obtidos com diferentes combustíveis.

Os valores de densidade teórica obtidos por picnometria dos pós calcinados a 900°C/120 min, usando os diferentes combustíveis: (a) sacarose, (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (aquecimento rápido), (d) glicerina bruta, (e) glicerina bruta (aquecimento rápido), foram, respectivamente, 3,45 g/cm<sup>3</sup>; 3,24 g/cm<sup>3</sup>; 3,24 g/cm<sup>3</sup>; 3,46 g/cm<sup>3</sup>; 3,16 g/cm<sup>3</sup>. Os pós nanoparticulados podem apresentar valores de densidade inferiores ao teórico (3,57 g/cm<sup>3</sup>) devido ao estado de agregação e/ou aglomeração do pó.

Figura 26: Densidade teórica (em %) obtida por picnometria de pós calcinados a 900°C/120 min, usando como combustíveis: (a) sacarose, (b) glicerina loira, (c) glicerina loira (aquecimento rápido), (d) glicerina bruta e (e) glicerina bruta (aquecimento rápido).



## 5.8. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A Tabela 17 mostra os resultados de medidas de área superficial específica pelo método BET, diâmetro médio e volume total de poros, para os pós produzidos com diferentes rotas e combustíveis. Uma alta reatividade dos pós de aluminato de magnésio resulta em uma melhor sinterabilidade e permite a densificação a menores temperaturas.

Tabela 17: Área superficial específica dos pós calcinados a 900 °C/120 min obtidos com diferentes combustíveis.

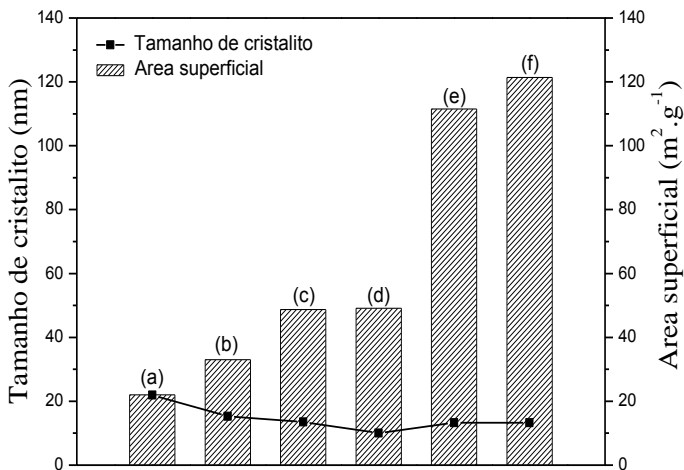
Amostras (pós)	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (nm)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)
Teórica	<b>50 a 100</b>		
Gel	22,0	1,90	0,07
Sacarose	33,0	3,37	0,10
Glicerina loira	48,8	4,35	0,16
Glicerina loira (aquecimento rápido)	112	2,20	0,19
Glicerina bruta	49,1	4,49	0,14
Glicerina bruta (aquecimento rápido)	121	2,40	0,21

Assim, os pós produzidos utilizando as gliceras, loira e bruta, por aquecimento rápido, apresentaram áreas superficiais maiores que os produzidos por aquecimento convencional. O menor tempo para formação do MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no aquecimento rápido pode ter favorecido a formação de cristalitos com menores dimensões que não tiveram tempo suficiente para crescer. Por aquecimento convencional houve aumento na área superficial utilizando as gliceras residuais em relação à sacarose e gel.

Os diâmetros de poros superiores a 2 nm estão relacionados a sólidos mesoporosos e as isotermas apresentam histerese H1, indicativo de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas e tamanho uniforme (AGUERO,2009).

A Figura 27 mostra que tamanhos de cristalitos menores estão relacionados a maiores áreas superficiais.

Figura 27: Tamanhos de cristallitos em função da área superficial dos pós calcinados a 900°C/120min, produzidos com diferentes combustíveis: (a) gel; (b) sacarose; (c) glicerina bruta; (d) glicerina loira; (e) glicerina loira aquecimento rápido e (f) glicerina bruta aquecimento rápido.

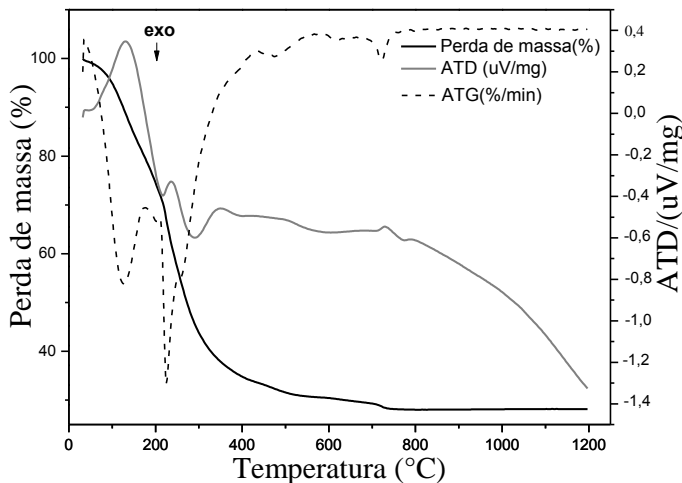


## 5.9. ANÁLISES TÉRMICAS

A Figura 28 mostra as curvas termodiferenciais e termogravimétricas (ATD/ATG) de uma mistura de precursores,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  estequiometricamente equilibrada em uma proporção de 2:1 (mol), agitados em solução aquosa de água destilada (20% em massa), com adição de combustível (glicerina loira), após secagem a 100 °C, por 120 min.

Nas temperaturas de 100 e cerca de 300 °C observa-se uma perda de massa que pode ser associada com a eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Os precursores do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , nitrato de alumínio e nitrato de magnésio, são decompostos com picos agudos a 90°C e 176°C para o nitrato de alumínio, e 100°C e 433°C para o nitrato de magnésio. Os picos de decomposição dos nitratos precursores podem estar encobertos por outros picos. Isto pode ser constatado na análise de IFTR (Figura 37), onde observa-se os picos característicos de decomposição dos mesmos.

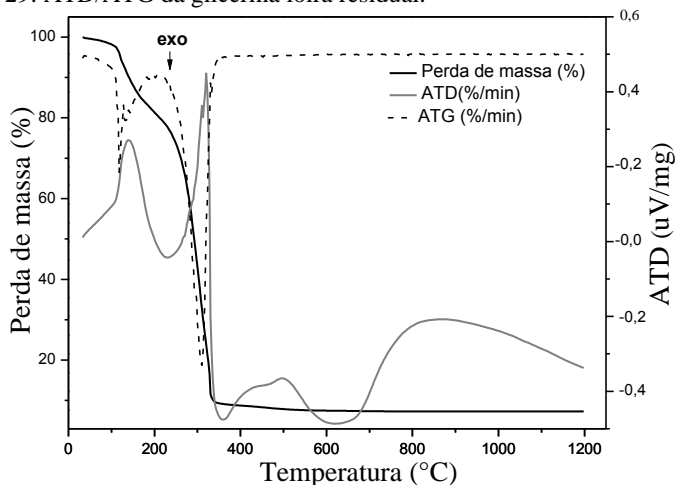
Figura 28: ATD/ATG do pó de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como sintetizado após secagem a  $100^\circ\text{C}/120\text{ min}$ .



A  $723^\circ\text{C}$ , observa-se, na Figura 28, a transformação de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  amorfo para cristalino. Esta temperatura de cristalização é menor do que a encontrada para o aluminato de magnésio produzido por síntese em solução por combustão, utilizando a uréia como combustível, que foi de  $760^\circ\text{C}$  (IANOS *et al.*, 2008), por método sol gel de autocombustão, que foi de  $800^\circ\text{C}$  (NASSAR *et al.*, 2014), pelo método da microemulsão, que foi de  $810^\circ\text{C}$  (FU *et al.*, 2013), via precipitação, que foi de  $835^\circ\text{C}$  (LI *et al.*, 2001) e por rota de combustão nitrato-citrato, a temperatura de início de formação do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foi de  $390^\circ\text{C}$  e término em  $550^\circ\text{C}$  (SABERI *et al.*, 2009).

A Figura 29 mostra as curvas termodiferenciais e termogravimétricas (ATD/ATG) da glicerina loira residual.

Figura 29: ATD/ATG da glicerina loira residual.

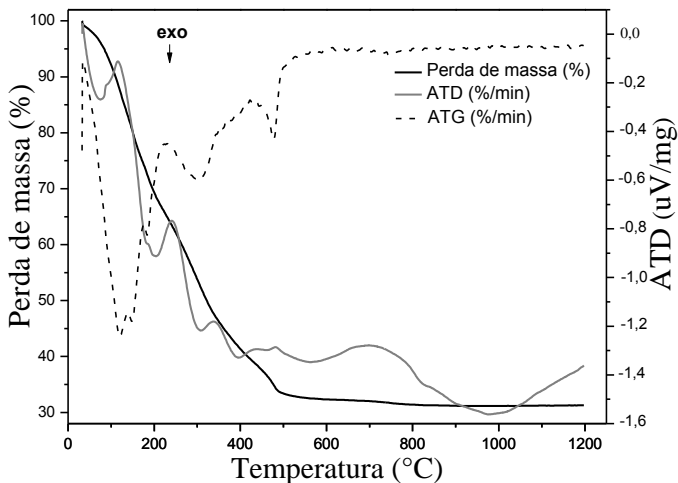


A decomposição ocorre entre as temperaturas de 100 e 300°C, onde são eliminados compostos como água e alguns voláteis orgânicos.

A Figura 30 mostra as curvas termodiferenciais e termogravimétricas (ATD/ATG) do pó, como sintetizado, obtido utilizando glicerina bruta. A preparação do pó seguiu o processamento anterior, onde uma mistura de precursores,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  estequiometricamente equilibrada em uma proporção de 2:1 (mol), agitados em solução aquosa de água destilada (20%, em massa) com adição de combustível (glicerina bruta), após secagem a 100 °C, por 120 min. Às temperaturas de 100 e 300 °C pode ser observada uma perda de massa que pode ser associada com a eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ . Os picos de decomposição dos nitratos precursores podem estar encobertos por outros picos. Isto pode ser constatado na análise de IFTR (Figura 39), onde observa-se os picos característicos de decomposição dos mesmos.

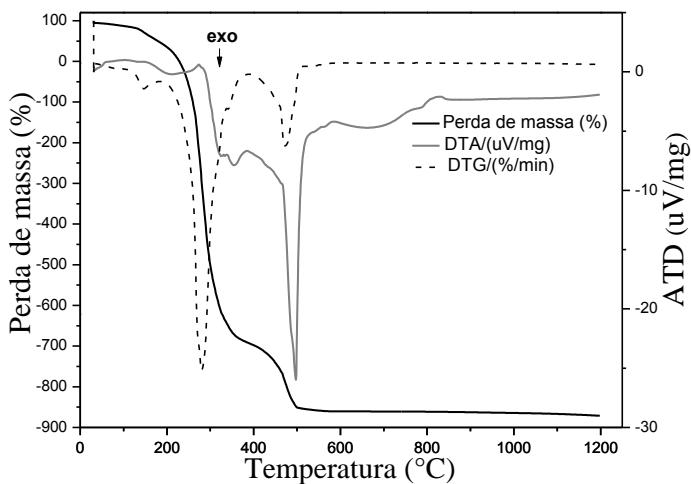
A temperatura de 480 °C, observa-se, na Figura 30, pode estar associada ao início da cristalização de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e temperatura final de cristalização em 746°C.

Figura 30: Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) do pó calcinado a 900°C/120 min, produzido a partir de glicerina bruta.



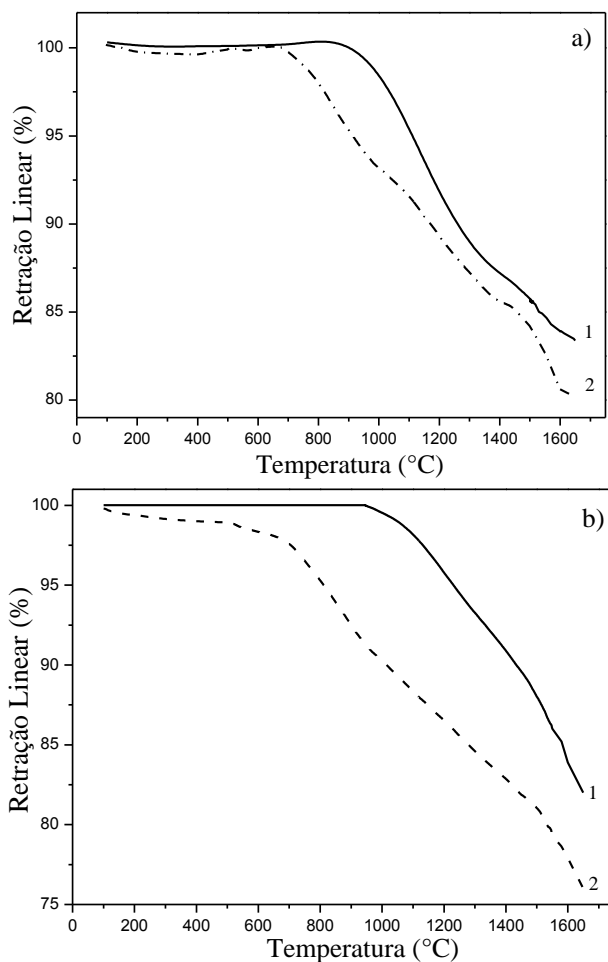
A Figura 31 mostra as curvas termodiferenciais e termogravimétricas (ATD/ATG) da glicerina bruta residual. Não foi possível caracterizar o comportamento térmico deste resíduo, pois o equipamento apresentou perda de massa negativa, que pode estar relacionado a alguma reação do material com o meio.

Figura 31: Análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/ATG) da glicerina bruta residual.



A Figura 32 mostra curvas de retração térmica de compactos de pós calcinados a  $900^{\circ}\text{C}/120$  min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis. Os combustíveis utilizados foram: (a<sub>1</sub>) glicerina loira, (a<sub>2</sub>) glicerina loira (aquecimento rápido), (b<sub>1</sub>) glicerina bruta e (b<sub>2</sub>) glicerina bruta (aquecimento rápido).

Figura 32: Curvas de pós calcinados a  $900^{\circ}\text{C}/120$  min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis: (a<sub>1</sub>) glicerina loira, (a<sub>2</sub>) glicerina loira (aquecimento rápido), (b<sub>1</sub>) glicerina bruta e (b<sub>2</sub>) glicerina bruta (aquecimento rápido).



A Figura 32 (a<sub>1</sub>), mostra a curva de retração térmica linear do pó obtido por aquecimento convencional, o qual inicia à aproximadamente 820 °C, e continua retraindo até a temperatura máxima investigada à aproximadamente 1650 °C. Desta forma, a temperatura de término da retração não pode ser observada devido a limitação do equipamento utilizado. Por aquecimento rápido, Figura 32 (a<sub>2</sub>), a primeira etapa da retração ocorre numa temperatura inferior, em torno de 620 °C e continua até aproximadamente 1650°C. Esta redução da temperatura de início da retração pode estar associada à presença de nanopartículas. A Figura 32 (b<sub>1</sub>), mostra que a primeira etapa da retração ocorre em torno de 870°C e continua até aproximadamente 1650 °C. Por aquecimento rápido, a Figura 32 (b<sub>2</sub>), mostra a redução da temperatura de retração associada à presença de nanopartículas em torno de 650 °C e a continuação até 1650 °C.

O coeficiente de expansão térmica linear (CETL) é igual ao coeficiente angular da reta da curva de expansão térmica. Por meio da equação da reta, determina-se o valor de CETL. O valor do CETL foi determinado para os pós obtidos utilizando diferentes rotas e combustíveis.

A Tabela 18 mostra os coeficientes de expansão térmica dos compactos de pós obtidos por aquecimento convencional e rápido, utilizando gliceras, loira e bruta como combustíveis, queimados a 1600 °C/120 min.

Tabela 18: Coeficientes de expansão térmica dos compactos de pós obtidos por diferentes rotas e utilizando diferentes combustíveis, queimados a 1600 °C/ 120 min.

<b>Amostras (compactos de pós)</b>	<b>Coeficiente de expansão térmica (K)</b>
Glicerina loira	$10,30 \times 10^{-6}$
Glicerina loira (aquecimento rápido)	$9,98 \times 10^{-6}$
Glicerina bruta	$9,94 \times 10^{-6}$
Glicerina bruta (aquecimento rápido)	$10,08 \times 10^{-6}$

Este resultado está coerente com os valores encontrados na literatura para o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de  $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (entre 500e 1300 K (SAMUI et al., 2014). Materiais com baixos coeficientes de expansão térmica resistem melhor às mudanças de temperatura; de outra forma, estes



materiais poderiam apresentar fraturas em consequência de variações dimensionais produzidas por choque térmico.

### 5.10.CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A Tabela 19 mostra a condutividade térmica (k) a 25 °C dos compactos de pós obtidos por diferentes rotas e combustíveis queimados a 1600 °C/ 120 min. Os valores medidos, estão próximos aos valores teóricos para  $MgAl_2O_4$  (5 W/m.K a 25 °C),  $Al_2O_3$  (5 W/m.K a 25 °C), SiC (2 W/m.K a 25 °C) e  $ZrO_2$  (1W/m.K a 25 °C) (BRAULIO *et al.*, 2011; WILKERSON *et al.*, 2013; FUESSEL *et al.*, 2011). Pode-se observar que os valores de condutividade térmica diminuíram com o aumento de porosidade dos compactos de pós. A alta porosidade (23,4 %) do compacto de pó obtido por glicerina bruta (aquecimento rápido) apresentou menor condutividade (3,5 W/m.K) e o compacto de pó obtido por glicerina loira (aquecimento rápido) com a menor porosidade (10,5 %) apresentou o maior valor de condutividade (7,2 W/m.K).

Tabela 19: Condutividade térmica dos compactos de pós obtidos por diferentes rotas e combustíveis, queimados a 1600 °C/ 120 min.

<b>Compactos de pós</b>	<b>Condutividade Térmica (W/m.K)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
Glicerina loira	5,4	19,8
Glicerina loira (aquecimento rápido)	7,2	10,5
Glicerina bruta	6,2	11,7
Glicerina bruta (aquecimento rápido)	3,5	23,4

A Tabela 20 mostra a condutividade térmica das espumas queimadas a 1600 °C/120 min, obtidas por réplica e termoespumação. Os valores são típicos de materiais isolantes (SCHEFFLER& COLOMBO, 2005).

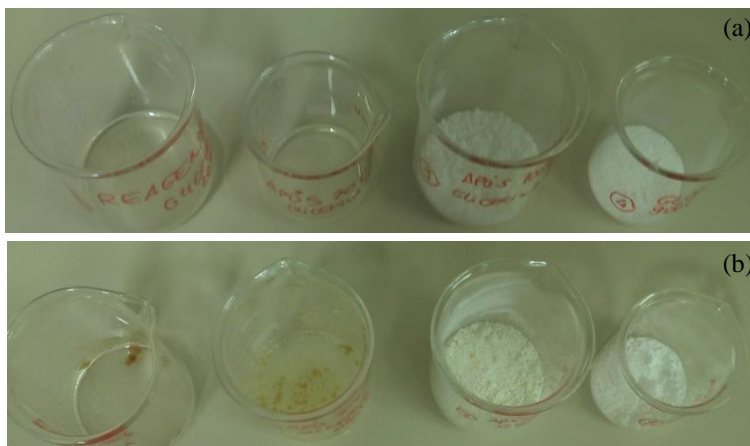
Tabela 20: Condutividade térmica das espumas produzidas por réplica e termoespumação, queimadas a 1600 °C/ 120 min.

<b>Espumas (Métodos)</b>	<b>Condutividade Térmica (W/m.K)</b>
Réplica	0,045
Termoespumação	0,053

## 5.11.ELETROFORESE CAPILAR E ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O ensaio de eletroforese capilar foi utilizado para detectar a presença de glicerina nas misturas de reagentes antes da reação por combustão, após a reação por combustão a 70°C, após a secagem do pó a 100°C e após a calcinação a 900°C, dos pós obtidos, utilizando glicerina loira (Figura 33 a) e glicerina bruta (Figura 33 b).

Figura 33: Fotografia mostrando frascos de vidro contendo amostras submetidas a eletroforese capilar de pós obtidos por diferentes combustíveis. (a) glicerina loira e (b) glicerina bruta.



A reação da glicerina com íons  $\text{IO}_4^-$  (periodato) gera como produto íons  $\text{IO}_3^-$  (iodato). A presença deste último nas soluções analisadas, após adição de periodato, indicou a presença de glicerina nas mesmas, conforme a reação da Equação 17:

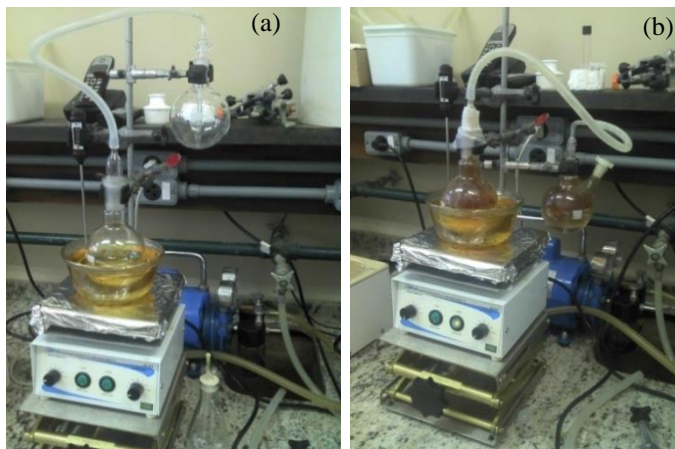


Como resultado, as amostras secas a 100°C e calcinadas a 900°C não apresentaram glicerina, e, portanto, não é possível a formação de acroleína nestas temperaturas. Para as amostras aquecidas a 70 °C, não foi possível obter resultados confiáveis, devido à elevada força iônica entre os reagentes. Assim, foi realizado um ensaio denominado de TRAP de gases, onde é possível sequestrar os gases formados na reação

para serem diluídos numa solução de reagente de Brady (2,4 dinitrofenilhidrazina). Este indicador forma um precipitado de cor vermelha na presença de aldeído e amarela na presença de cetonas.

A Figura 34 (a) mostra o início do ensaio (TRAP) e a Figura 34(b) mostra o gás marrom produzido durante a reação, a 70°C.

Figura 34: Ensaio de TRAP de gases. a) início do ensaio e b) durante a reação, a 70°C.



Durante a reação por combustão ocorre a redução de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) para nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e, após, para óxido de nitrogênio (NO) conforme a reação da Equação 18.

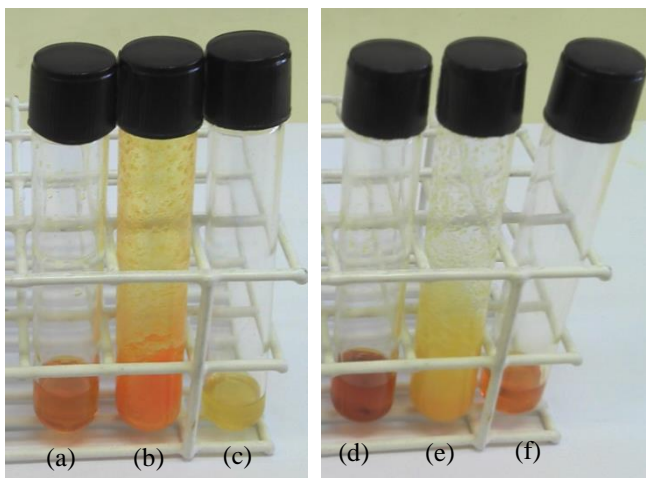


O NO na presença de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  se oxida formando o gás  $\text{NO}_2$ , de cor castanha avermelhada. A Figura 35 mostra os materiais coletados das reações por combustão utilizando diferentes combustíveis, solubilizados no reagente de Brady. A Figura 35 (a) é referente à mistura da glicerina loira residual com o indicador. A Figura 35 (b) é referente ao meio reacional após reação por combustão em solução a 70°C, utilizando glicerina loira como combustível, onde foi adicionado o indicador. A Figura 35 (c) mostra os gases emitidos na reação por combustão, dissolvidos na solução com reagente de Brady.

A Figura 35 (d) é referente à mistura da glicerina bruta residual com o indicador. A Figura 35 (e) é referente ao meio reacional, após reação por combustão, em solução a 70°C, utilizando glicerina bruta

como combustível, onde foi adicionado o indicador. A Figura 35 (f) mostra os gases emitidos na reação por combustão, dissolvidos na solução com reagente de Brady.

Figura 35: Fotografia mostrando frascos de vidro com os materiais coletados no ensaio de TRAP de gases das reações por combustão, utilizando diferentes combustíveis, após adição do indicador. (a) resíduo glicerina loira; (b) meio reacional (reação com glicerina loira); (c) gases emitidos (reação com glicerina loira); (d) resíduo glicerina bruta; (e) meio reacional (reação com glicerina bruta) e (f) gases emitidos (reação glicerina bruta).



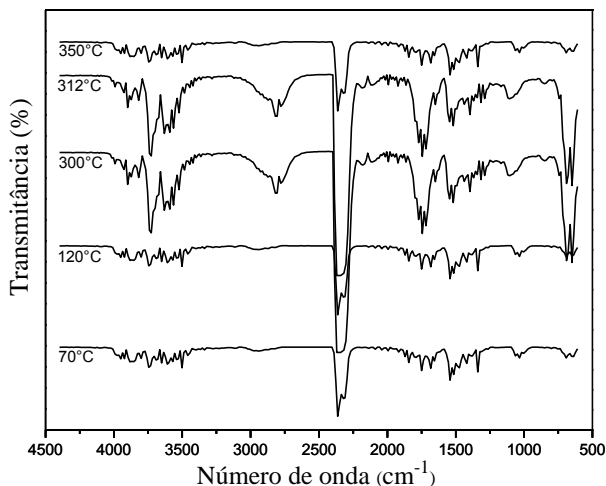
A Figura 35 (b) referente a solução após combustão a 70°C, utilizando glicerina loira, apresentou material solidificado, indicando a presença de aldeídos (sólido avermelhado) no meio reacional. A Figura 35 (e), referente a solução após combustão a 70°C, utilizando glicerina bruta, apresentou material solidificado, indicando a presença de cetonas (sólido amarelo) no meio reacional.

A cor e a solubilidade dos materiais contidos nos frascos da Figura 35 (c) e (f) não indicaram a presença em níveis detectáveis de aldeídos ou cetonas nos gases emitidos. Portanto, esta reação não produz em níveis detectáveis, acroleína gasosa, nociva a saúde.

O método não permitiu a identificação e quantificação dos aldeídos e cetonas presentes no meio líquido da reação. Para tal, estes devem ser analisados por cromatografia.

A Figura 36 apresenta os espectros de infravermelho (IFTR), adquiridos em diversas temperaturas, para os produtos de decomposição de uma amostra de glicerina loira residual.

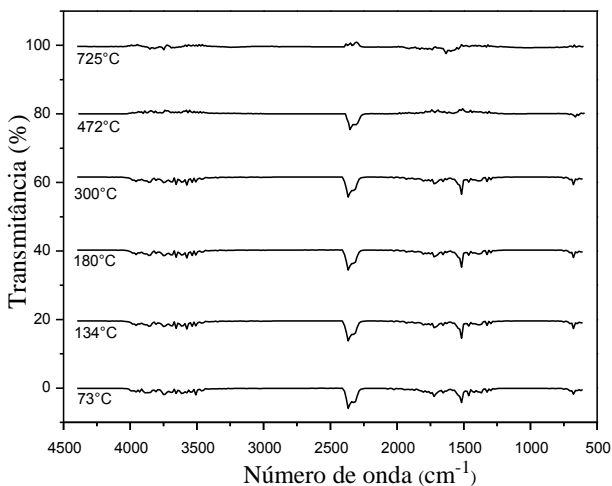
Figura 36: Espectros de infravermelho (IFTR), da glicerina loira residual, adquiridos em diferentes temperaturas.



De acordo com a Figura 36, a glicerina loira residual apresenta uma ampla absorção entre  $3900$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  com picos em  $3880$ ,  $3785$ ,  $3736$  e  $3640\text{ cm}^{-1}$ , características da vibração de alongamento das hidroxilas  $-\text{OH}$ . Em  $2927$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  foram verificadas vibrações de estiramento  $-\text{C}-\text{H}$  relacionadas aos componentes orgânicos (glicerol). Estas podem ser observadas também em  $1540$  e  $1870\text{ cm}^{-1}$ , nas bandas referentes as carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ). As vibrações relacionadas aos grupos funcionais de acroleína ou propenal ( $\text{CH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ) foram observadas.

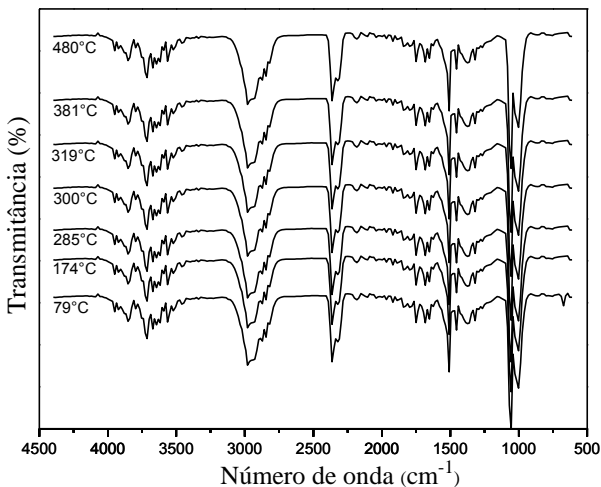
A Figura 37 apresenta os espectros de infravermelho (IFTR), adquiridos em diversas temperaturas, para uma amostra de uma mistura dos precursores,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  estequiometricamente balanceados em uma proporção de 2: 1 (mol) e agitados em solução aquosa (20% em massa de água destilada) com adição de combustível (glicerina loira), após secagem a  $100\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ . A Figura 37 mostra somente picos de baixa intensidade. O pico em  $2285\text{ cm}^{-1}$  está relacionado ao  $\text{CO}_2$  e em  $1428$  e  $1452\text{ cm}^{-1}$  existem bandas características de nitratos não reagidos.

Figura 37: Espectros de infravermelho (IFTR) do pó obtido por reação de combustão, utilizando a glicerina loira como combustível após secagem a 100 °C/120min, adquiridos em diferentes temperaturas.



A Figura 38 apresenta os espectros de infravermelho (IFTR), adquiridos em diversas temperaturas, para os produtos de decomposição de uma amostra de glicerina bruta residual.

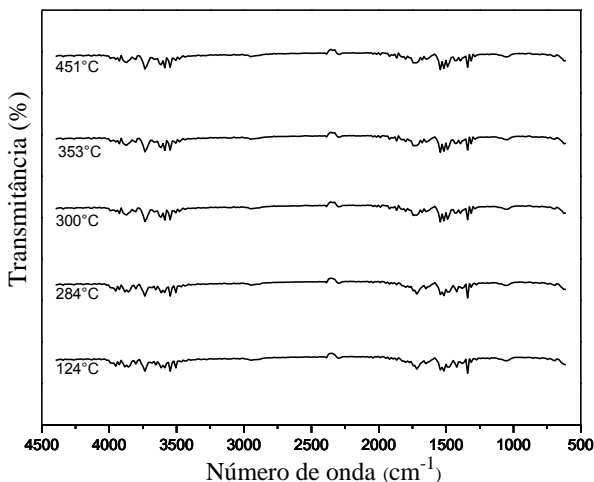
Figura 38: Espectros de infravermelho (IFTR) da glicerina bruta residual, adquiridos em diferentes temperaturas.



A Figura 38, apresenta picos em  $3720\text{ cm}^{-1}$ , característicos da vibração de alongamento das hidroxilas  $-\text{OH}$ . Vibrações de estiramento  $-\text{C-H}$  foram encontradas em  $2979$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1755\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas referentes as carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ). Os grupos funcionais de acroleína ou propenal ( $\text{CH}, \text{C}=\text{O}$ ), foram encontrados.

A Figura 39 apresenta os espectros de infravermelho (IFTR), adquiridos em diversas temperaturas, para uma amostra de uma mistura dos precursores,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  e  $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  estequiometricamente balanceados em uma proporção de 2: 1 (mol) e agitados em solução aquosa (20%, em massa de água destilada) com adição de combustível (glicerina bruta), após secagem a  $100\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ . A Figura 39, mostra somente picos de baixa intensidade. O pico em  $1521\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a vibrações dos grupos funcionais ( $\text{C-N}$ ), com bandas características de nitratos não reagidos.

Figura 39: Espectros de infravermelho (IFTR) do pó obtido por reação de combustão, utilizando a glicerina bruta após secagem a  $100^\circ\text{C}/120\text{min}$ , adquiridos em diferentes temperaturas.

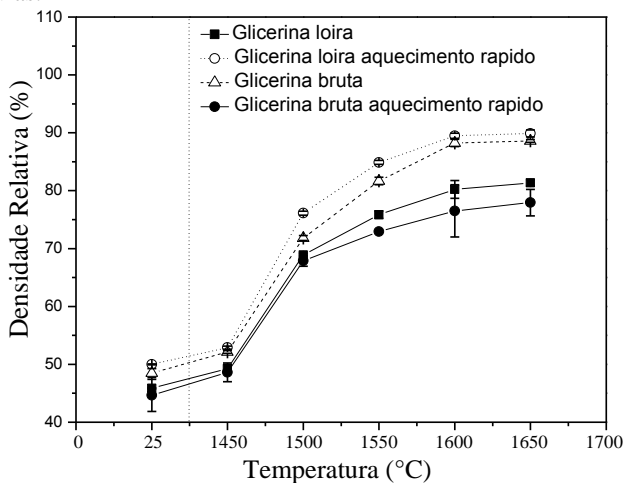


## 5.12. COMPORTAMENTO DE COMPACTOS DE PÓS DURANTE QUEIMA

A Figura 40 mostra as densidades relativas,  $\rho_{\text{rel}}(\%)$ , calculadas para os compactos de pós (calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ ), obtidos por diferentes rotas e combustíveis, queimados a diferentes temperaturas ( $1450, 1500, 1550, 1600$  e  $1650^\circ\text{C}$ ), por 120 min. Conforme mostra a Figura 40, a

densidade relativa  $\rho_{rel}$  (%), dos pós obtidos, aumenta à medida que a temperatura de queima aumenta. O pó obtido por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível, apresentou as densidades mais altas; a verde foi de 50% e a densidade do sinterizado, a 1600 °C, foi de 89%, permanecendo constante até 1650 °C. Essa densidade a verde de 50% é a mínima para atingir alta densidade do sinterizado e melhores propriedades. Este pó apresentou um empacotamento mais homogêneo e porosidade reduzida. O compacto de pó obtido por aquecimento convencional, utilizando glicerina bruta como combustível, apresentou densidade a verde de 48,5 % e a densidade do sinterizado foi de 88%, a 1600 °C. Os compactos de pós obtidos por aquecimento rápido utilizando gliceras, loira e bruta, como combustíveis, queimados a temperatura de 1600 °C apresentaram densidades a verde de 45,85% e 44,5% e densidade do sinterizado de 80% e 76%, respectivamente. Os valores de porosidade aparente (em %) dos compactos para os pós obtidos com diferentes rotas e combustíveis foram de: glicerina loira 19,78%, glicerina loira (aquecimento rápido) 10,52%, glicerina bruta 11,75%, glicerina bruta (aquecimento rápido) 23,38%.

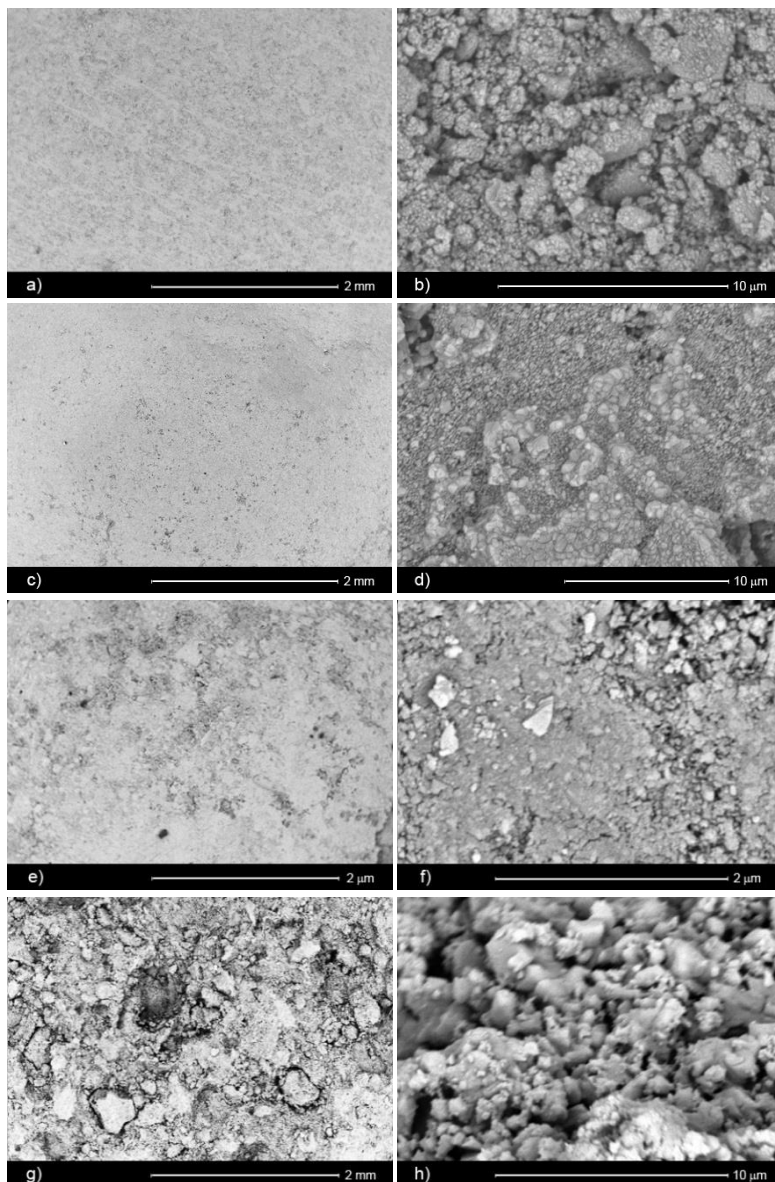
Figura 40: Densidade relativa de compactos de pós queimados a diferentes temperaturas.



Para confirmar o comportamento durante sinterização dos pós obtidos por diferentes rotas e combustíveis, as microestruturas das superfícies dos compactos de pós queimados a 1600°C foram observadas em MEV e mostradas na Figura 41 (a-h).



Figura 41: Micrografias (MEV) de compactos de pós sinterizados a 1600 °C/120min, obtidos por diferentes rotas e combustíveis: (a,b) glicerina loira, (c,d) glicerina loira (aquecimento rápido),(e,f) glicerina bruta e (g,h) glicerina bruta (aquecimento rápido).



A utilização de partículas com pequenas dimensões é desejável para a sinterização. Todavia, quanto mais finas as partículas do pó, maior a presença de aglomerados e maior o atrito entre as partículas, o que acaba prejudicando a escoabilidade e o empacotamento e, conseqüentemente aumentando a quantidade de poros maiores. Deste modo, pode-se observar, na Figura 41, a baixa densificação dos compactos de pós. Na Figura 41 (c,d) observa-se um melhor empacotamento e menor volume de poros no sinterizado.

A Figura 41 (e,f) dos compactos de pós obtidos por aquecimento convencional, utilizando glicerina bruta como combustível, mostra regiões com tamanhos de poros grandes, provenientes do empacotamento não homogêneo de partículas durante a etapa de compactação. A Figura 41 (g,h), mostra os aglomerados dos pós produzidos utilizando glicerina bruta como combustível no aquecimento rápido.

As micrografias (Figura 41) mostram ainda que, apesar da temperatura de sinterização ser suficiente para densificar os compactos a níveis aceitáveis, a retração diferencial entre os agregados cria vazios na estrutura. Sempre existe dificuldade para densificar compactos com aglomerados duros (RUFNER *et al.*, 2013).

Uma redução dos tamanhos de aglomerados de nanopartículas para todos os pós, seria necessária para promover um aumento das densidades relativas de compactos de pó, que após a queima, apresentariam uniformidade e propriedades finais melhoradas (SEEKKUARCHCHI & KUMAZAWA, 2008).

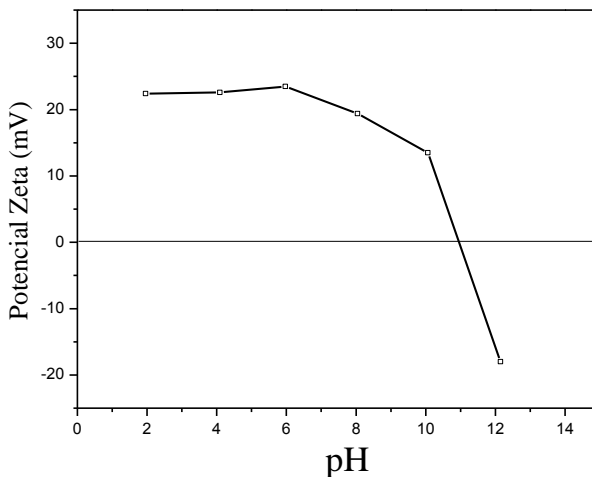
A consolidação de espumas cerâmicas implica paredes (struts) densas, uma vez que, o aumento da porosidade da estrutura celular resulta na diminuição da resistência mecânica. Assim, neste trabalho, a temperatura de 1600 °C e o pó obtido por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira como combustível, foram as condições mais adequadas para a produção de espumas cerâmicas.

### 5.13.REOLOGIA

A caracterização reológica iniciou com o estudo do ponto isoelétrico da suspensão, que é o ponto onde as cargas superficiais das partículas tendem a um equilíbrio. Quando as cargas são neutralizadas, as suspensões tendem ao estado de floculação. Na Figura 42, observa-se

que o ponto isoelétrico (PIE) das partículas de aluminato de magnésio corresponde a um pH = 11, indicando um caráter aniônico do pó.

Figura 42: Curvas de potencial zeta de pós calcinados sintetizados utilizando glicerina loira como combustível e dispersos em solução aquosa (1% em massa).

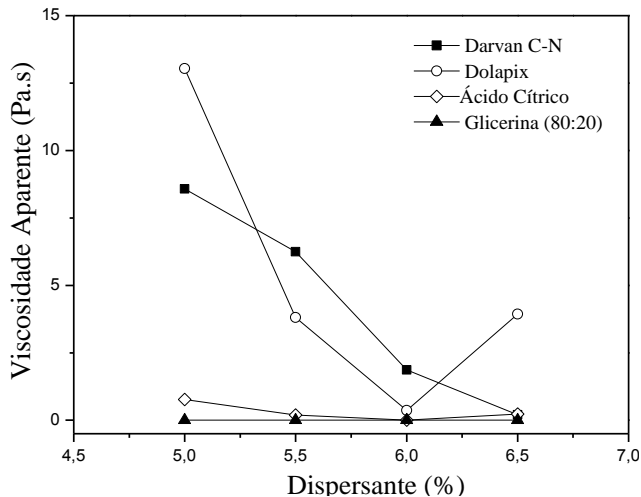


Estudos confirmam que suspensões eletrostaticamente estáveis são observadas para valores de potencial zeta ( $\zeta$ ) de  $\sim 30$  mV (STOYLOV & PETKANICHIN, 1972). Neste caso, uma suspensão estável foi obtida com um valor de potencial zeta entre + 20 mV e -20 mV e pH abaixo de 6 e acima de 12.

Uma suspensão bem dispersa, com baixa viscosidade e alto teor de sólidos é a ideal para minimizar os defeitos na microestrutura do sinterizado (HOTTA *et al.*, 2003). No entanto, estes requisitos são problemáticos quando pós cerâmicos com partículas com dimensões nanométricas são utilizados, devido à sua alta área superficial, que promove a floculação e a sua agregação dificultando a obtenção de suspensões estáveis (QU & MORAIS, 2000).

A Figura 43 mostra o comportamento reológico das suspensões cerâmicas aquosas produzidas, utilizando diferentes concentrações de dispersantes (5; 5,5; 6 e 6,5%, em relação à concentração de sólidos de 25 % em massa). Os dispersantes utilizados foram Darvan C-N, ácido cítrico, Dolapix e mistura de glicerinas residuais (80:20).

Figura 43: Curvas de viscosidade aparente em função da adição de diferentes dispersantes.

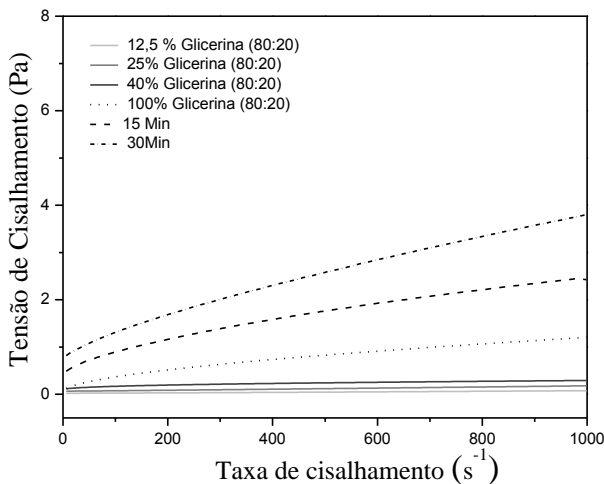


Pode-se observar que, com o aumento da concentração dos dispersantes houve uma diminuição da viscosidade. Para os dispersantes Darvan C-N, Dolapix e ácido cítrico, foi observado o fenômeno de hidrólise na superfície das partículas relatado por (GANESH (2011a). Segundo o autor, a natureza básica das partículas de  $MgAl_2O_4$  induz a hidrólise nas superfícies das partículas que tendem a coagulação em suspensões aquosas com cargas de sólidos superiores a 30% em volume (~60% em massa). Somente a suspensão preparada com a mistura de glicerinas não apresentou coagulação.

Um aumento da concentração para 12,5; 25; 40 e 100% da mistura de glicerinas (80:20) na suspensão cerâmica foi estudada. A seguir foram realizados testes de aquecimento das suspensões na temperatura 70 °C/30 min, com o intuito de promover um tratamento da superfície do material por meio de encapsulamento das nanopartículas ou impedimento estérico, garantindo a dispersão das nanopartículas e aumentando a viscosidade da suspensão.

A Figura 44 mostra as curvas de tensão de cisalhamento, ajustadas por modelo Herschell-Bulkley, em função da taxa de cisalhamento para adição de diferentes frações (12,5; 25; 40 e 100%) de mistura de glicerinas (80:20) sem aquecimento.

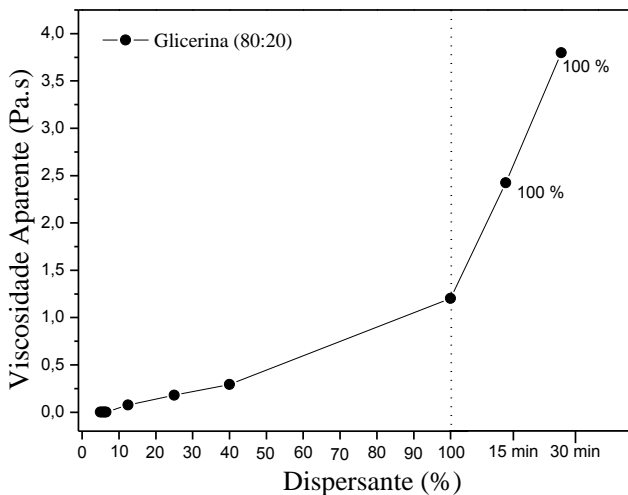
Figura 44: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, para diferentes frações de adição de mistura de glicerinas sem aquecimento e aquecidas a 70 °C por 15 e 30 min.



Uma suspensão contendo 100% de adição de glicerina foi aquecida a 70 °C, por 15 e 30 min, de modo que, as novas medições reológicas foram realizadas. Pode-se observar, na Figura 44, que a viscosidade aumentou à medida que a adição de glicerina aumentou.

A Figura 45 mostra o aumento da viscosidade aparente com o tempo de aquecimento. A viscosidade para a suspensão com 100% de glicerina sem aquecimento foi de 1,2 mPa.s, para a suspensão com 100% de glicerina com aquecimento por 15 min foi de 2,4 mPa.s e para a suspensão com 100% de glicerina com aquecimento por 30 min foi de 3,8 mPa.s. As suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico ( $n < 1$ ).

Figura 45: Viscosidade aparente das suspensões com diferentes teores de dispersante sem aquecimento e suspensões com 100% de glicerina e aquecimento por 15 e 30 min.

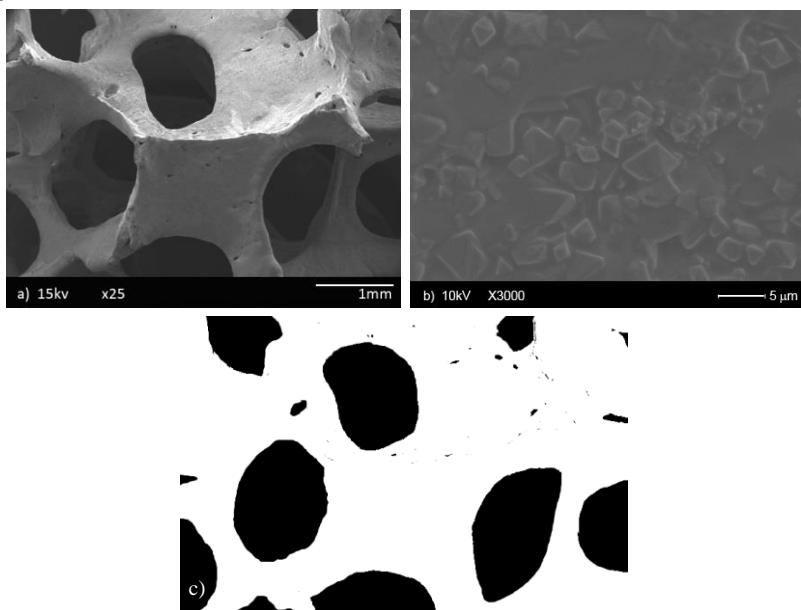


Com o aquecimento por 30 min e a eliminação do solvente, o percentual de sólidos passou de 25% para 60% em massa (~30% volume). Assim, neste trabalho, a suspensão com 100% de glicerina, aquecida a 70 °C/30 min, foi selecionada, uma vez que mostrou uma viscosidade adequada para a impregnação.

#### 5.14. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA - RÉPLICA

A Figura 46 (a) mostra micrografias (MEV) da espuma de  $MgAl_2O_4$  obtida por réplica, queimada em 1600 °C/120 min. Pode-se observar paredes espessas (*struts*) das espumas que contribuíram para o aumento da resistência mecânica, mas sem diminuição da porosidade. Por outro lado, a estrutura apresentou microporos que podem dar origem a fissuras. A Figura 46 (b) mostra uma micrografia referente a seção transversal da parede celular (bastante densa) de amostra de espuma queimada a 1600 °C/120 min. Por binarização de imagens por software IMAGE J®, Figura 46 (c), encontrou-se uma porosidade correspondente a 94%. Por meio do software IMAGE J®, foi possível obter a distribuição de tamanhos de poros entre 1500 e 3000  $\mu m$ .

Figura 46: Micrografias (MEV) de espuma de  $MgAl_2O_4$  (a) queimada a 1600 °C/120 min, (b) detalhe da parede celular (*strut*), (c) imagem binarizada, gerada por software IMAGE J®.



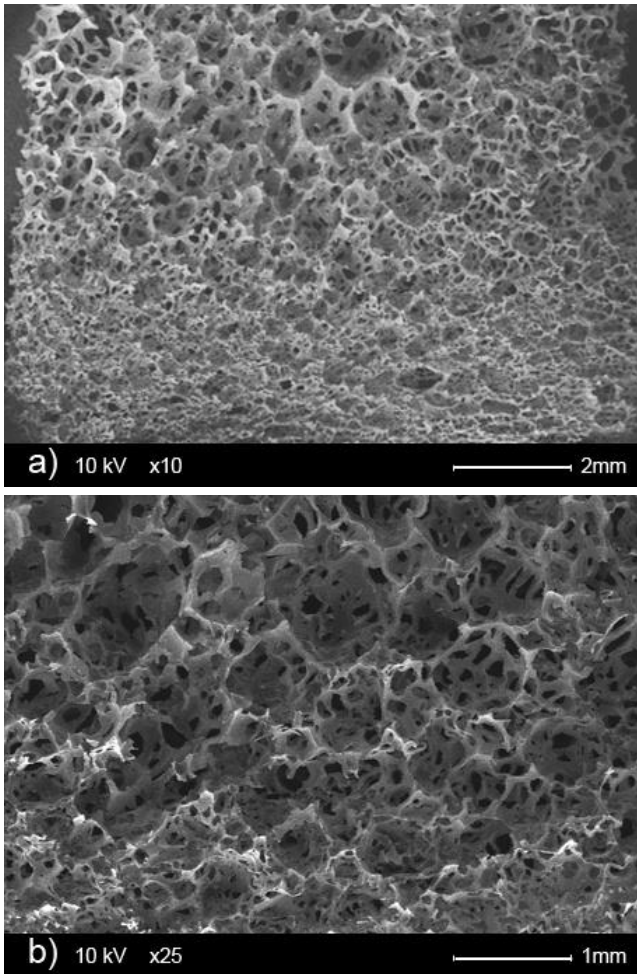
### 5.15. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E MORFOLÓGICA - TERMOESPUMAÇÃO

A Figura 47 (a,b) mostra micrografias (MEV) das espumas cerâmicas obtidas (queimadas a 1600 °C/120 min).

A Figura 47 (a) mostra que os poros têm diferentes tamanhos, ou seja, uma fração de tamanhos de poros (diâmetros) entre 30 e 300 μm e outra fração com tamanhos de poros de aproximadamente 1200 μm. O gradiente de porosidade característico deste método pode estar relacionada à espumação que ocorre no processo de fervura da síntese por combustão, pois as bolhas ao subirem através da suspensão vão se unindo a outras bolhas e formando bolhas maiores.

Ao mesmo tempo, as bolhas formadas na parte inferior sofrem com o processo de acomodação das camadas superiores e vão se tornando mais alongadas e achatadas.

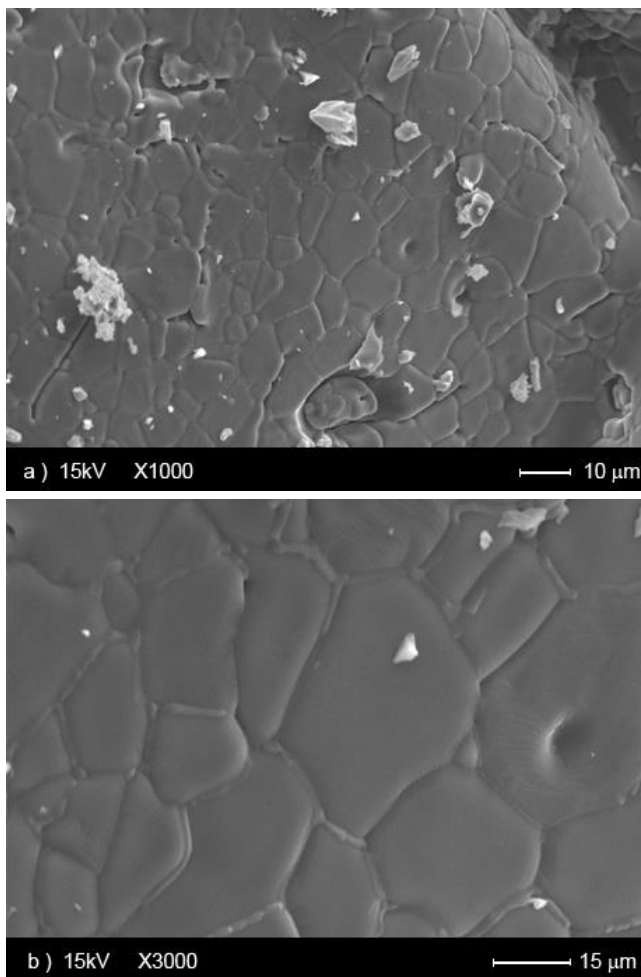
Figura 47: Micrografias (MEV) de espuma cerâmica (superfície de amostra fraturada) queimada a 1600 °C/120 min (a) detalhe (b).



A Figura 48 (a,b) mostra que as paredes celulares (*struts*) são densas (substancialmente livre de poros) e são compostas por pequenos grãos relativamente bem definidos e bem evidenciados pelas suas fronteiras (contornos de grão).



Figura 48: Micrografias (MEV) de espuma queimada a 1600°C/120 min, mostrando a microestrutura das paredes celulares (a) detalhe (b).



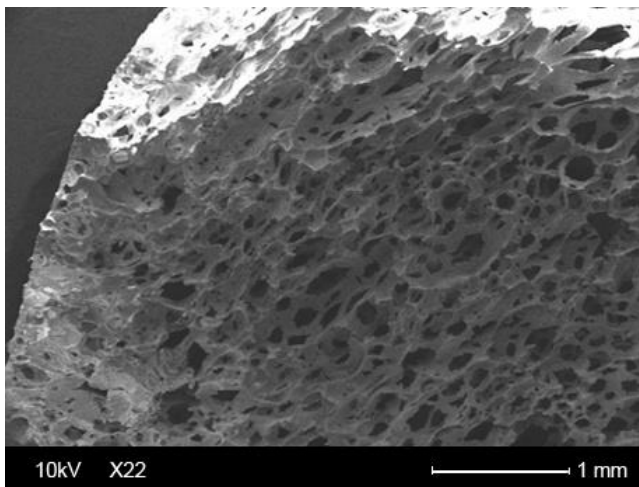
Este resultado pode estar relacionado com um melhor empacotamento das nanopartículas que deve ter ocorrido no processamento coloidal de precursores sintéticos, ou seja, uma melhor dispersão das partículas e a formação de uma película de glicerina em torno delas.

Além disso, as paredes celulares são mais finas. Isto favorece um melhor empacotamento das partículas. Por outro lado, os compactos

produzidos a partir de pós sintetizados formaram aglomerados fortemente ligados, como evidenciado (Figura 41 (c,d)), resultando em materiais com alguma porosidade residual, isto é, 10,5% para os compactos de pós queimados a 1600 °C/120 min. Para a produção de espumas cerâmicas, as paredes celulares com altas densidades são importantes, porque podem resistir a tensões mecânicas mais elevadas em comparação com o mesmo material (com mesma porosidade), mas com paredes menos densas.

A Figura 49 mostra uma característica das espumas produzidas por esta técnica de espumação, com formação de paredes (película) mais densa, com poros mais alongados e diâmetros menores e/ou fechados, em relação ao interior da espuma. Estas paredes mais densas, com espessura média de 400 µm, podem ter sido formadas pela acomodação das camadas superiores no esfriamento da estrutura após “colagem” da espuma. Podem ser vistas em toda a superfície da espuma e contribuem para aumentar a resistência mecânica da peça.

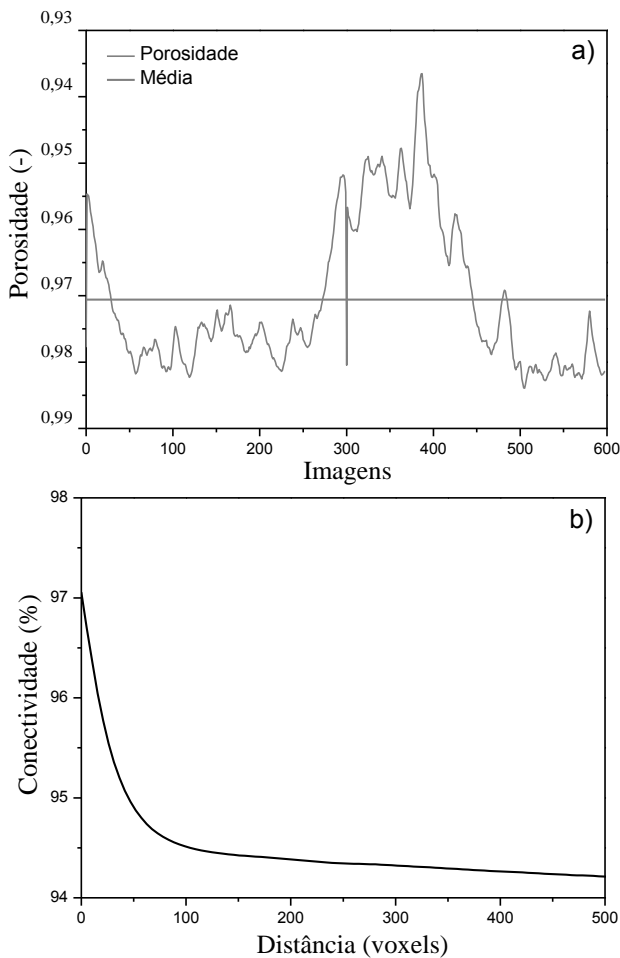
Figura 49: Micrografia (MEV) evidenciando uma camada mais densa na superfície de espuma queimada a 1600 °C/120 min.



Os resultados das análises de tomografia de uma amostra de espuma cerâmica pode ser visto na Figura 50 (a,b) e Figura 51. A Figura 50 (a) mostra a porosidade média (97%) calculada a partir de 600 imagens (fatias) de uma amostra de espuma cerâmica. A função de conectividade dá a probabilidade de que dois voxels (de volume

elementar - o menor elemento de uma imagem digital tridimensional), separados por uma dada distância pertencem à mesma fase porosa (GONZALEZ & WOODS, 2008).

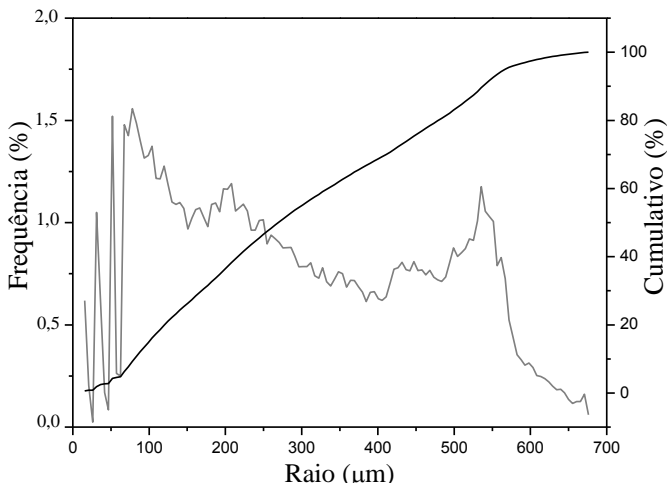
Figura 50: Curvas de porosidade (a), função conectividade (b), de espumas queimadas a 1600°C/120 min.



Assim, na Figura 50(b) é possível identificar uma alta conectividade das espumas porosas produzidas (o valor onde a curva tende a ter conectividade quase constante), entre 94 e 95%.

A Figura 51 mostra a distribuição do tamanho de poros para a amostra analisada. A curva de distribuição é bimodal, com tamanhos de poros (diâmetros) que variam de 30 a 1200  $\mu\text{m}$ .

Figura 51: Distribuição de tamanhos de poros das espumas queimadas a 1600°C/120 min.



## 5.16.COMPORTAMENTO MECÂNICO

A Tabela 21 mostra a resistência à compressão das espumas produzidas por réplica e termoespumação, queimadas a 1600 °C/120 min. As resistências mecânicas encontradas, ainda que baixas, estão na faixa de resistência à compressão (0,01 a 2 MPa) típica de cerâmicas celulares para possível aplicação em queimadores porosos radiantes (COLOMBO, 2006; MORENO *et al.*, 2009; GOMEZ *et al.*, 2009; ROSÁRIO *et al.*, 2012).

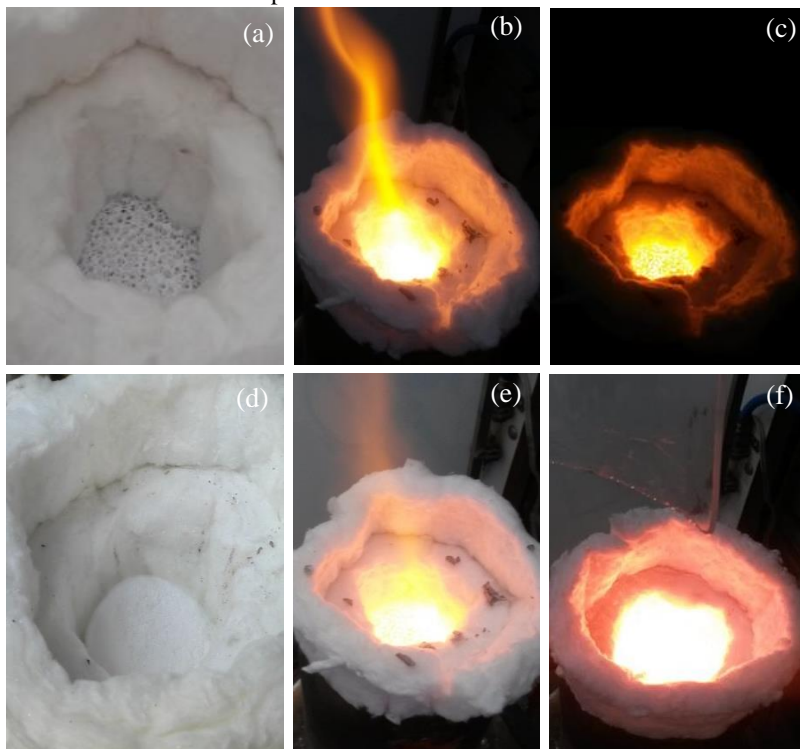
Tabela 21: Resistência à compressão das espumas produzidas por réplica e termoespumação.

Métodos de produção	Resistência à compressão (MPa)
Réplica	1,0
Termoespumação	0,1

### 5.17. TESTES COMO QUEIMADORES RADIANTES

Os testes das espumas cerâmicas obtidas, foram realizados no LABCET (Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos/UFSC) para determinar a possibilidade de aplicação das mesmas como queimadores radiantes. A Figura 52(a-f) mostra a sequência de imagens dos testes.

Figura 52: Fotografias mostrando os testes das espumas como queimadores radiantes, obtidas: pelo método da réplica (a) espuma, (b) ignição do queimador, (c) estabilização da chama dentro da estrutura porosa; pelo método da termoespumação (d) espuma, (e) ignição do queimador, (f) estabilização da chama dentro da estrutura porosa.



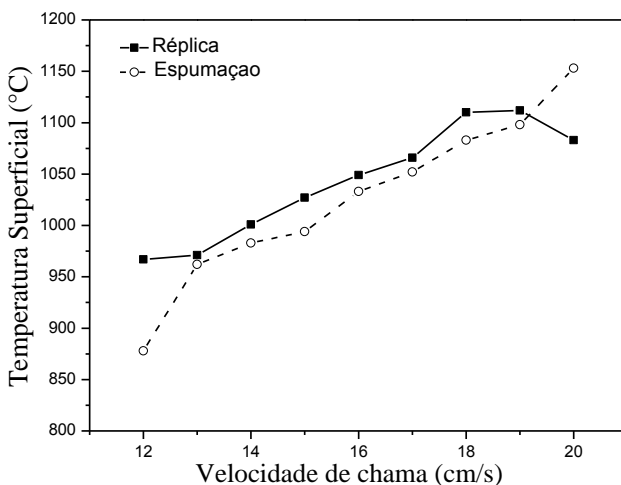
A Figura 52 (a,d) mostra as espumas obtidas pelo método da réplica e termoespumação, respectivamente, queimadas a  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}/120\text{ min}$ . As espumas foram acopladas ao sistema e as imagens mostram, ambas, antes do início dos testes. A Figura 52 (b,e) mostra o momento

da ignição do queimador, onde foi possível observar que a chama atravessa a estrutura. A Figura 52 (c,f), mostra o momento em que a chama permaneceu dentro das estruturas (estabilização), onde se evidencia a incandescência das cerâmicas.

O tempo de estabilização, que compreende desde a ignição até a entrada completa da chama no corpo poroso, se deu em uma média de 10 min. As vazões (proporções entre ar e combustível) foram reguladas a partir de um regulador de vazão, para conseguir que a frente de chama permanecesse no interior do meio poroso. A razão de equivalência ( $\phi$ ) é definida como a razão entre as vazões mássicas de combustíveis e ar dividido pela condição estequiométrica. Esta razão representa misturas de reagentes com excesso de ar, quando seu valor é  $< 1$  e misturas com excesso de combustível, quando seu valor é  $> 1$  (CATAPAN, 2007). A razão de equivalência ( $\phi$ ) foi fixada em 0,8, através das medidas das temperaturas de superfície (termopar) para ambas as espumas cerâmicas produzidas e os valores foram relacionados às respectivas velocidades de chama ( $u_{ch}$ ).

Foram realizados testes para velocidades de chama variando de 12 cm/s a 20 cm/s, permanecendo por 10 min em cada etapa (Figura 53). Observou-se que, conforme a velocidade da chama aumentava, a temperatura superficial também aumentava.

Figura 53: Temperatura superficial em função da velocidade da chama,  $u_{ch}$ , (cm/s).



A espuma produzida por réplica apresentou boa estabilidade de chama entre as velocidades de 18 e 19 cm/s, atingindo temperaturas de superfície de aproximadamente 1100 °C.

A espuma produzida por termoespumação apresentou estabilidade na velocidade de 20 cm/s e temperatura de superfície de aproximadamente 1150°C. Para velocidades superiores a 20 cm/s a frente de chama descolou, saindo do interior de ambos os meios porosos. Acima das temperaturas de superfície houve a fragilização das espumas cerâmicas testadas tornando-as quebradiças. A Tabela 22 mostra os parâmetros (otimizados) de teste do queimador poroso.

Tabela 22: Parâmetros de teste (otimizados) do queimador poroso.

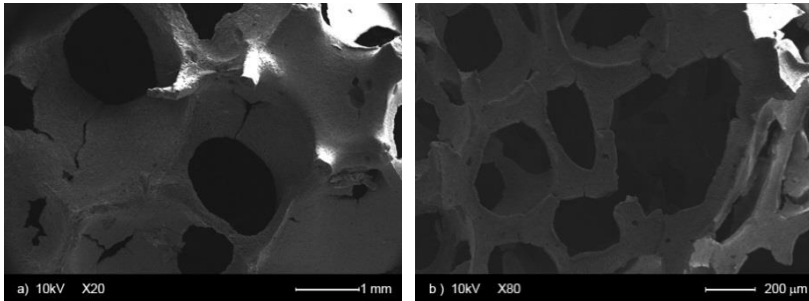
<b>Razão de equivalência (<math>\phi</math>)</b>	<b>Velocidade de chama (cm/s)</b>	<b>Vazão de Gás natural(L/min)*</b>	<b>Vazão de ar (%) (200 L/min)</b>	<b>Potência (kW)</b>
0,8	20,0	2,47	15,73	1,46
0,8	19,0	2,34	14,94	1,38

\* Poder calorífico do gás natural ( $PCI_{GN}$  47391 kJ/kg).

A temperatura máxima de chama (no interior) das cerâmicas porosas foi de 1550°C. Os queimadores de  $MgAl_2O_4$  operaram em um único ciclo térmico, em condições semelhantes à queimadores porosos de alumina (MORENO *et al.*, 2009) e alumina e zircônia (PEREIRA, 2002; CATAPAN *et al.*, 2005). Porém, estão abaixo da temperatura máxima esperada de 1900°C (FUESSEL *et al.*, 2011).

Ao final do ensaio, as amostras apresentaram adesão à manta isolante, e ficaram completamente destruídas durante a retirada do equipamento. Deste modo, as cerâmicas não resistiram a mais de um ciclo de operação. A Figura 54, mostra imagens das espumas cerâmicas após a operação. Pode-se observar as fraturas nas paredes (*struts*) após os testes.

Figura 54: Micrografias (MEV) das espumas obtidas por (a) réplica, (b) termoespumação, após os testes como queimadores radiantes.





## 6. CONCLUSÕES

Foi possível utilizar a glicerina loira (residual) proveniente do biodiesel como combustível na reação de síntese por combustão, para obtenção de aluminato de magnésio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) como fase única formada, sem emissões (em níveis detectáveis) de aldeídos gasosos tóxicos, como a acroleína. A síntese do pó de aluminato de magnésio por aquecimento rápido, utilizando glicerina loira, foi mais eficiente na formação da fase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Este pó apresentou área superficial de  $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e tamanho de cristalito de 9 nm. As espumas de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  produzidas por réplica e termoespumação (queimadas a  $1600 \text{ }^\circ\text{C}/120 \text{ min}$ , usando pó calcinado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}/120 \text{ min}$ ), apresentaram porosidades de 94% e 97% e resistência mecânica de 1,0 e 0,10 MPa, respectivamente. O custo de produção de 1000 g  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pela síntese por combustão utilizando a glicerina loira como combustível foi 2,6 % do custo de 1000 g de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  comercial.

A suspensão base foi otimizada com 75 % acetona, 25 % pó ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e 100 % de uma mistura de glicerinas (80 % glicerina e 20% bruta).

A termoespumação, para formação de espumas, permitiu o reuso da glicerina residual e a obtenção de uma estrutura celular com gradiente de porosidade.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para novos estudos sugere-se:

- a) Realizar um estudo de moagem até obter desagregação completa dos pós obtidos por aquecimento rápido utilizando glicerinas, loira e bruta;
- b) Investigar outras aplicações para os pós de  $MgAl_2O_4$ , obtidos por aquecimento rápido, utilizando as glicerinas loira e bruta como combustíveis, devido a suas altas áreas superficiais (Ex. catálise);
- c) Preparar suspensões aquosas com carga de sólidos de 40 % a 45 % (em volume) de  $MgAl_2O_4$ , com o intuito de produzir cerâmicas celulares com maior resistência mecânica.
- d) Estudar a influência dos parâmetros de reação no desenvolvimento e controle de gradiente de porosidade das espumas desenvolvidas por termoespumação.
- e) Investigar outros métodos de conformação das suspensões aeradas (espumas), obtidas por termoespumação.



## REFERÊNCIAS

ACA-ACA, M.G; GONZÁLEZ, E.C., SÁNCHEZ-DAZA, O. Estimación de propiedades termodinámicas de los compuestos involucrados en laproducción de biodiesel. **Superficies y Vacío**,v.22, n 3, p. 15-19, 2009.

AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS – EPA. Disponível em: <http://.epa.gov>. Acesso em: 12/10/2012.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA – IEA. World Energy Outlook 2012. Disponível em:<http://www.iea.org/publications>. Acesso em 20 de jun. de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em 27/01/2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 15 de ago. de 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução nº 386 de 5 de agosto de 1999. Disponível em: <[www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos\\_alimentares.htm](http://www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm)>. Acesso em: 20 de out. de 2011.

AGUERO,F.N. Catalytic combustion of volatile organic compounds in binary mixtures over MnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis B-Environmental**, v.19, n.1-2, p.108-112, 2009.

ALBARELLI, J.Q.; SANTOS, D.T.; HOLANDA, M.R. Energetic and economic evaluation of waste glycerol cogeneration in Brazil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 4, p. 691-98, 2011.

ALINEJAD, B.; SARPOOLAKY,H.; BEITOLLAHI, A.; SABERI, A.; AFSHAR, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via sucrose process. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p.1188–1194, 2008.

ALVAR, E.N.; REZAEI, M.; ALVAR,H.N. Synthesis of mesoporousnanocrystalline  $MgAl_2O_4$  spinel via surfactant assisted precipitation route. **Powder Technology**, v.198, p. 275–278, 2010.

ARUNA, S.T. and RAJAM, K.S. Mixture of fuels approach for the solution combustion synthesis of  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$  nanocomposite. **MaterialsResearchBulletin**, v. 39, p. 157–167, 2004.

BALZAR,D. and LEDBETTER,H. Voigt-function modeling in fourier analysis of size- and strain-broadened x-ray diffraction peaks. **Journal of Applied Crystallography**, v. 26, p.97-103, 1993.

BELTRÃO, N.E.M.; SILVA, L.C.; VASCONCELOS, O.L.; AZEVEDO, D.M.P.; VIEIRA, D.J. Fitologia. In: AZEVEDO, D.M.P.; LIMA, E.L. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, p. 37-61, 2001.

BERGMANN, C.P.; TOPOLSKI, D.K.; LIMA, A.N.C.; BRAGANÇA, S.R. Obtenção e caracterização de espinélio  $MgAl_2O_4$  nanoestruturado por síntese de combustão em solução. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis. Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008. v. 1. p. 1-12.

BHADURI, S.; BHADURI, S.B.; ZHOU, E. Auto ignition synthesis and consolidation of Al O –ZrO nano/nano composite powders.**Journal Materials. Research**, v. 13, p. 156-165, 1998.

BIOMERCADO. Cotação diária de preços. Disponível em: <http://biomercado.com.br/> Acesso em: 06/01/2015.

BIAMINO, S.; BADINI, C. Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigation of process mechanism by DTA–TGA–MS. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3021–3034, 2004.

BICKMORE, C.R.; WALDNER, K.F.; TREADWELL, D.R.; LAINE, R.M. Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide.**Journal of the American CeramicSociety**, v. 79, n. 5, p. 1419–1423, 1996.

BIRNINGER, R. Nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 117, p. 33-43, 1989.

BOHON, M.D.; METZGER, B.A.; LINAK, W.P.; KING, C.J.; ROBERTS, W.L. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, p. 2717-2724, 2011.

BRAGG, W.H. The structure of the spinel group of crystals. **Philosophical Magazine**, v. 30, n. 176, p. 305-315, 1915.

BRAULIO, M.A.L.; RIGAUD, M.; BUHR, A.; PARR, C.; PANDOLFELLI, V.C. Spinel-containing alumina-based refractory castables. **Ceramics International**, v.37, p. 1705–1724, 2011.

CARVALHO, P.L.O.; MOREIRA, I.; MARTINS, E.N.; PIANO, L.M.; TOLEDO, J.B.; COSTA FILHO, C.L. Crude glycerine in diets for piglets. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.41, n.7, 2012.

CATAPAN, R.C. **Estudo do mecanismo combinado térmico e fluidodinâmico de estabilização de chama em queimador poroso radiante e sua operação em ambiente de elevada temperatura**. 2007. (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CATAPAN, R.C.; PEREIRA, F.M.; OLIVEIRA, A.A.M. Desenvolvimento de um queimador poroso radiante a gás natural para baixas temperaturas. **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005.

CHEN, W.; LI, F.; YU, J. Salt-Assisted Combustion Synthesis of Highly Dispersed Perovskite  $\text{NdCoO}_3$  Nanoparticles, **Materials Letters**, v. 61, p. 397-400, 2007.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society**. v. 364, p. 109-124, 2006.

CÓNSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M.; DALLAGO, R.M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio, **Química Nova**, v. 27, n. 3, 2004.

CORDOBA, A.Y.M. **Estudo da combustão da glicerina bruta e loira como alternativa de aproveitamento energético sustentável**. 2011. Tese (Escola de Engenharia de São Carlos) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

COSTA, F.A. **Análise dos riscos ocupacionais dos trabalhadores envolvidos no processo de queima de cerâmica vermelha, através de lenha e glicerol.** 2010. Monografia (Engenharia de Segurança do Trabalho, Faculdade de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia), Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2010.

COSTA, R. Glicerina, o tamanho do problema. **Revista Biodiesel**, n. 3, p. 15-20, 2008.

CUBAS, L.J.; FERREIRA, F.A; DELFINO, D.L. Neutralização da glicerina bruta obtida pela transesterificação dos óleos. **Expominas**, 2010.

CUNHA, F.N. and BRADT-DUNCAN, R.C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, p. 2995–3003, 2002.

DESHPANDE, K.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by Combustion Approach: reaction mechanism and properties. **Chemistry Materials**, v. 16, p. 4896-4904, 2004.

DHARA, S.; and BHARAGAVA P.A. Simple direct casting route to ceramic foams, **Journal of the European Ceramic Society**, v.86, p.1645-1650, 2003.

DOMANSKI, D., URRETAVIZCAYA, G., CASTRO, F.J. and GENNAN, F. C. Mechanochemical synthesis of magnesium aluminate spinel powder at room temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v.87, p.2020–2024, 2004.

DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.T.; CHEN, H.; DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2613-2620, 2009.

EDELSTEIN, A.S. and CAMMARATA, R.C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, **Physics Publishing**, London, 1996.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Conjuntura dos biocombustíveis – Ano base 2013: Síntese do Relatório Final. 63 p. Rio de Janeiro: EPE, 2014.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F.F.; WELCH, A.J.E. Ferrites. **Reports on Progress in Physics**, v. 15, n. 1, p. 142-172, 1952.



FELIZARDO, P.; CORREIRA, M.J.N.; RAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487, 2006.

FERNANDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; DIEZ, M.A.; PIS, J.J. MENENDEZ, J.A. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, p. 145-150, 2009.

FERRARI, R.A.; OLIVEIRA, V.S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 1, n. 19, 2005.

FOLLMANN, H.D.M. **Utilização de derivados da glicerina na produção de plastificantes**. 2009. Tese (Departamento de química da Universidade Federal do Paraná) UFPR, Curitiba, 2009.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. Generally Regraded as Safe. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/label.html>. Acesso em: 20 de nov. de 2012.

FUESSEL, A.; KLEMM, H.; BOETTGE, D.; MARSCHALLEK, F.; ADLER, J.; MICHAELIS, A. Advancement of Cellular Ceramics Made of Silicon Carbide for Burner Applications. **Materials Science and Engineering**, v. 18, 2011.

GALEGO, A.G. **Glicerina Semipurificada neutralizada na alimentação de suínos**. 2012. Dissertação (Pós-Graduação em Zootecnia). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2012.

GANESH, I.; BHATTACHARJEE, S.; SAHA, B.P.; JOHNSON, R.; RAJESHWARI, K.; SENGUPTA, R.; RAMANA RAO, M.V.; MAHAJAN, Y.R. An efficient  $MgAl_2O_4$  spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- $Al_2O_3$  and  $MgO-C$  refractories. **Ceramics International**, v. 28, p. 245–253, 2002 a.

GANESH, I.; SRINIVAS, B.; JOHNSON, R.; SAHA, B. P.; MAHAJAN, Y. R. Effect of fuel type on morphology and reactivity of combustion synthesized  $MgAl_2O_4$  powders. **British Ceramic Transactions**, v. 101, n. 6, p. 247-254, 2002 b.

GANESH, I; TEJA, K.A.; THIYAGARAJAN, N.; JOHNSON, R.; REDDY, B.M. Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of CaO and Moisture in the Precursors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2752–2761, 2005.

GANESH, I. Aqueous slip casting of  $MgAl_2O_4$  spinel powder. **The Bulletin of Materials Science**, v.34, p.327–35, 2011a.

GANESH, I. Fabrication of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) spinel foams. **Ceramics International**. v. 37, p. 2237–2245, 2011b.

GARCÍA, L.J.A.; GARCÍA, C.J.M. **Biocarburentes líquidos: biodiésel y bioetanol**. Espanha. Círculo de Innovación en Tecnologías Medio ambientales y Energía (CITME). Elecé indústria gráfica, 2006.

GARRN, I.; REETZ, C.; BRANDES, N.; KROHB, L.W.; SCHUBERT, H.2004, Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams, **Journal of the European Ceramic Society**, 24, 579–87, 2004.

GIBSON, L.J.; ASHBY, M.F. **Celular solids: structure and properties**. 2ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

GLASSMAN, I. **Combustion**. 3 ed, California: Academic Press, Inc., 1996.

GOMES, A.S.O. **Desenvolvimento de uma célula a combustível microbiana com culturas puras de Pseudomonas aeruginosa em meio de cultura de glicerol**. 2011. Dissertação (Instituto de Química de São Carlos) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

GOMEZ,S.Y.; ESCOBAR, J.A.; ALVAREZ, O.A.; RAMBO, C.R.; OLIVEIRA, A.P.N, HOTZA, D.  $ZrO_2$  foams for porous radiant burners. **Journal of Materials Science**, v.44, p. 3466–3471, 2009.

GONZALEZ, R.C. and WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. 3 ed. Prentice Hall: New Jersey, 2008.

GONZALEZ, R. and SHAMS, S. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. Disponível em: <http://envsus610.110mb.com/glycerol1.pdf>. Acesso em: 15 de ago. de 2012.

HARDESTY, D.R.; WEINBERG, F.J. Burners producing large excess enthalpies. **Combustion Science and Technology**, v. 8, p. 201-214, 1974.

HOSSEINI, S.M. Structural, electronic and optical properties of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oxide. **Physica Status Solidi (b)**, v. 245, n. 12, p. 2800-2807, 2008.

HOTTA, Y.; TSUGOSHI, T.; NAGAOKA, T.; YASUOKA, M.; NAKAMURA, K. AND WATARI, K. Effect of oligosaccharide alcohol addition to alumina slurry and translucent alumina produced by slip casting. **Journal of the American Ceramic Society**. v.86, p. 755–60, 2003.

HSU, P.-f. A Low-NO<sub>x</sub> Porous Ceramics Burner Performance Study. Disponível em: <http://www.energy.ca.gov/research/innovations>. Acesso em 03 de jun. 2012.

IANOS, R.; BARVINSCHI, P. Characterization of  $\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  solid solutions prepared by combustion synthesis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 739–743, 2011.

IANOS, R.; LAZĂ, I.; PĂCURARIU, C.; BARVINSCHI, P. Solution combustion synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  using fuel mixtures. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 3408–3415, 2008.

JAIN, S.R.; ADIGA, K.C.; VERNEKER, V.R.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v.40, p. 71, 1981.

JAIN, V.; JOHNSON, R.; GANESH, I.; SAHA, B.P.; MAHAJAN, Y.R. Effect of rubber encapsulation on the comparative mechanical behaviour of ceramics honeycomb and foam. **Materials Science and Engineering**, v. 347, p. 109-122, 2003.

JANA, P.; GANESAN, V. Processing of low-density alumina foam. The **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, p. 75–78, 2011.

KADOSH, T.; COHEN, Y.; TALMON, Y.; KAPLAN, W.D. In-situ characterization of spinel nanoceramic suspensions, **Journal of American Ceramic Society**, v.95, p.3103–3108, 2012.

KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Hydrogen production from yellow glycerol via catalytic oxidative steam reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 695–703, 2013.

KATANIC-POPOVIC, J.; MILJEVIC, N.; ZEC, S. Spinel formation from coprecipitated gel. **Ceramics International**. v.17, p. 49–52, 1991.

KHACHATOURIAN, A.M.; SARPOOLAKY, H.; REZAEI, H.R. Synthesis & characterization of dense nanocrystalline  $ZrO_2$ - $MgAl_2O_4$  from sucrose process synthesized nanocomposite powders. **Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4)** 12-14 Kish Island, I.R. Iran, 2012.

KHAN, A.A.; JONG, W.; JANSSENS, P.J.; SPLIETHOFF, H. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 21-50, 2009.

KUMAR, G.S.V.; CHAKRABORTY, M.; GARCIA-MORENO, F.; BANHART, J. Foamability of  $MgAl_2O_4$  (spinel)-reinforced aluminium alloy composites, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.42, p.2898-2908, 2011.

KURKELA, J.A.; BROWN, D.P.; RAULA, J.; KAUPPINEN, E.I. New apparatus for studying powder deagglomeration. **Powder Technology**, v.180, p.164–171, 2008.

LI, F.; ZHAO, Y.; LIU, Y.; HAO, Y.J.; LIU, R.H.; ZHAO, D.S. Solution combustion synthesis and visible light-induced photocatalytic activity of mixed amorphous and crystalline  $MgAl_2O_4$  nanopowders. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, p.750–759, 2011.

LUCON, O.S. **Modelo Horus inventário de emissões de poluentes atmosféricos pela queima de combustíveis em indústrias no estado de São Paulo**. 2003. Tese (Pós-Graduação em Energia / Energia). Escola Politécnica, Faculdade de Economia e Administração, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MALHEIRO, A.I.R.; SANCHES, I.M.R.B; MANRIQUE, Y.J.A. **Acroleína**. 2009. Dissertação (Engenharia Química), Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto. Porto, 2009.

MANOHARAN, S.S. and PATIL, K.C. Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 4, p. 1012-15, 1992.

MARCHAND, K.A. Utilization of Biodiesel - **Derived Crude Glycerol by Fungi for Biomass And Lipid Production**. 2012. Thesis. (Master of Science in Land Resource Science). University of Guelph. Ontario.. 2012

MARSCHALLEK, F.; ADLER, J.; BELITZ, R.; BÖTTGE, D.; HEDDRICH, M.; JAHN, M. Fuel-capable burner for use in fuel cell systems. **Chemical Engineering & Technology**. v. 80, p. 1266–1266, 2008.

MARTINS, C.A. **Emissões de nox em combustor pulsante do tudo de Rjke operando com combustível gasoso**. 1998. Dissertação (Ciência Espacial/Combustão e Propulsão), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos-SP, 1998.

MCKITTRICK, J.; SHEA, L.E.; BACALSKI, C.F.; BOSZE, E.J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. **Displays**, v.19, p. 169–172, 1999.

MDIC, 2014. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Acesso aos dados estatísticos das exportações e importações brasileiras. Disponível em <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br>>. Acesso em 15 mar. de 2014.

MEDVEDEV, D.; MARAGOU, V.; PIKALOVA, E.; DEMIN, A.; TSIAKARAS, P. Novel composite solid state electrolytes on the base of BaCeO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> for intermediate temperature electrochemical devices. **Journal of Power Sources**, v. 221, p. 217-227, 2013.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Renew. Sustain. **Energy Review**, v. 10, p. 248, 2004.

METZGER, B. **Glycerol Combustion**. 2007. Thesis (North Carolina State University), USA, 2007.

MIMANI, T. Fire synthesis: Preparation of Alumina related products, **Resonance**, v. 5, p. 50-57, 2000.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Balanço Energético Nacional 2010 e Resenha Energética 2011 (Ministério de Minas e Energia - MME, 2012). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/publicacoes>. Acesso em: 20 de nov. de 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Boletim mensal combustíveis renováveis - 2005. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/publicacoes>. Acesso em: 12 de out. de 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. Boletim mensal combustíveis renováveis - 2014. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>. Acesso em: 05 de mar. De 2014.

MOHEBBI, H.; EBADZADEH, T.; HESARI, F.A. Synthesis of nano-crystalline NiO-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis. **Powder Technology**, p. 183–186, 2009.

MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1339-1350, 1998.

MORENO, V.; ESCOBAR, J.A.; ALVAREZ, O.A.; RAMBO, C.R.; OLIVEIRA, A.P.N., HOTZA, D. Produção e caracterização de espumas macrocelulares de alumina para aplicação em queimadores radiantes. **Exacta**, v. 7, p. 205-214, 2009.

MORRISON, L.R. Glycerol. In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: Wiley, p. 921-932, 1994.

MOTA, C.J.A. e PESTANA, C.F.M. Co-produtos na produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

MUKASYAN, A.S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 1789–1795, 2007.

NASSAR, M.Y.; AHMED, I.S.; SAMIR, I. A novel synthetic route for magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.131, p. 329-334, 2014.

NEXTFUEL - 2013. Disponível em <http://biodiesel.com.br/7952/argentina-presento-un-reclamo-ante-la-organizacio-internacional-de-conercio-por-trabas-a-la-exportacion-de-biodiesel>. Acesso em 03 maio de 2014.

NUERNBERG, G.D.B.; FOLETTTO, E.L.; PROBST, L.F.D.; CAMPOS, C.E.M.; CARREÑO, N.L.V.; MOREIRA, M.A. A novel synthetic route for magnesiumaluminatate ( $MgAl_2O_4$ ) particles using metal–chitosan complexation method. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 211–214, 2012.

OLEOLINE. Crude Glycerine Market Pricess. **The Independent Oleo Reporter**, 2010.

ORTEGA, F.S.; VALENZUELA, F.A.O.; SCURACCHIO, C.H.; PANDOLFELLI, V.C. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams, **Journal of the European Ceramic Society**, 23, 75–80, 2003.

OSAVA, M. O Brasil no nascimento de uma petroquímica limpa. **Instituto Interamericano de Cooperação para Agricultura**. Disponível em: <http://www.iica.org.br>. Acesso em 10 de fev. de 2013.

PARENTE, E.J.S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PARENTE, E.J.S. **Resíduos bem-vindos**. Revista FAPESP. Disponível em: <http://revistapesquisa.fapesp.br/2012/06/14/residuos-bem-vindos>. Acesso em 12 de julho de 2012.

PARSONS, G.L.; SHELOR, M.K.; DROUILLARD, J.S. Performance and carcass traits of finishing heifers fed crude glycerin. **Journal of Animal Science**, v. 87, p. 653–657, 2009.

PATZER, R. Stack emissions evaluation: Combustion of crude glycerin and yellow grease in na industrial fire tube boiler. **Agricultural utilization Research Institute**, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2007.

PEREIRA, F.M. **Medição de características térmicas e estudo do mecanismo de estabilização de chama em queimadores porosos radiantes**, Dissertação. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

PEREIRA, F.M.; OLIVEIRA, A.A.M. Analytical study of the excess enthalpy in the combustion within porous media. **Proceedings of the 18th Brazilian Congress of Mechanical Engineering**. Minas Gerais, Brazil, 2005.

PERRY, R.H. and CHILTON, C.H. *Chemical Engineers Handbook*, ed.5, McGraw-Hill, New York, 1975.

PILLAI, K.T.; KAMAT, R.V.; VAIDYA, V.N.; SOOD, D.D. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the glycerol route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 44, p. 255-260, 1996.

FU, P.; LU, W.; LEI, W.; WU, K.; XU, Y.; WU, J. Thermal stability and microstructure characterization of  $MgAl_2O_4$  nanoparticles synthesized by reverse microemulsion method. **Materials Research**, v. 16, n. 4, 2013.

PRABHAKARAN, K.; GOKHALE, N.M.; SHARMA, S.C.; LAL, R. A Novel Process for Low-Density Alumina Foams. **The Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2600–2603, 2005.

PUROHIT, R.D.; SAHA, S.; TYAGIA, K. Ultra-fine Ceria Powders via Glycine-nitrate Combustion. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 2711-2721, 2001.

QU, F. and MORAIS, P.C. An oxide semiconductor nanoparticle in an aqueous medium: a surface charge density investigation. **The Journal Of Chemical Physics B**, v. 104, p. 5232, 2000.

RAMISETTY, M.; SASTRI, S.; KASHALIKAR, U.; GOLDMAN, L.M.; NAG, N. Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend. **American Ceramic Society Bulletin. Emerging ceramics and glass technology**, v. 92, n. 2, p. 20-25, 2013.

REVISTA BIODIESELBR. **Transbordando glicerina**, n. 16, 2012.

RHODIA. Solvente. Disponível em: <http://www.rhodia.com.br/>. Acesso em 20 de março de 2013.

RODRIGUES, D.C.; CARTAXO, M.A.A.; BRANDÃO, M.C.R.; SILVA FILHO, E.D. Aproveitamento da Glicerina para desenvolvimento de combustível líquido de segunda geração. **VII CONEPI**, 2012.

RØRTVEIT, G.J.; ZEPTER, K.; SKREIBERG, Ø.; FOSSUM, M.; HUSTAD. A comparison of low-NO<sub>x</sub> burners for combustion of methane and hydrogen mixtures. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, p. 1123–1129, 2002.



ROSÁRIO, J.J.; GUIMARÃES, R.P.M.; LEITE, M.A.; OLIVEIRA, A.P.N.; FREDEL, M.C. Porous Media of LZSA Glass-Ceramic for Burner Applications. **Materials Science Forum**, v.727-728, p. 686-690, 2012.

ROSSI, D.M. **Produção biotecnológica de Hidrogênio, 1,3-Propanodiol e etanol utilizando glicerol residual proveniente da síntese de biodiesel**. 2012. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

RUL,S.; LAURENT, CH.; PEIGNEY, A.; ROUSSET, A. Carbon nanotubes prepared in situ in a cellular ceramic by the gelcasting-foam method. **The Journal of the European Ceramic Society**, v.23, p.1233-1241, 2003.

RUFNER,J.; ANDERSON,D.; VAN BENTHEM, K. CASTRO, R.H.R. Synthesis and sintering behavior of ultrafine (<10 nm) magnesium aluminate spinel nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, p.2077–2085, 2013.

SABERI, A.; GOLESTANI-FARD, F.; WILLERT-PORADA, M.; NEGAHDARI, Z.; LIEBSCHER, C.; GOSSLER, B. A novel approach to synthesis of nanosize  $MgAl_2O_4$  spinel powder through sol-gel citrate technique and subsequent heat treatment. **Ceramics International**, v. 35, p. 933–937, 2009.

SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C.E.; MINNEAR, W.P. Processing of porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 11, p. 1674-1682, 1992.

SAMUI, P.; GUPTA, N. K.; DASH, S.; DAHALE, N. D.; NAIK, Y. Thermoluminescence and linear thermal expansion of  $MgAl_2O_4$ . **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p.1289–1294,2014.

SCHEFFLER, M. and COLOMBO, P. **Cellular Ceramics: Structure, manufacturing, properties and applications**. 1ed., Wiley-VCH V. Weinheim, Germany, 2005, 644p.

SCHLICHT, B. **Semiconductors**. New Series, Group III, v. 17 of Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Springer-Verlag, Berlin, 1983.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, 1998.

SEEKKUARCHCHI, N. and KUMAZAWA, H. Aggregation and disruption mechanisms of nanoparticulate aggregates. 2. Dispersion of aggregates using a motionless mixer. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p.2401-2413, 2008.

SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTA TÉCNICAS - SBRT. Purificação e uso de glicerina em nutrição animal. Disponível em: <http://www.sbirt.ibict.br>. Acesso em 12 de maio de 2012.

SHACKELFORD, J.F. and DOREMUS, R.H. Ceramic and Glass Materials: Structure, properties and Processing. **Springer - International Publisher Science, Technology**, 2008.

SICKAFUS, K.E. and WILLS, J.M. Structure of spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279-92, 1999.

SLINN, M.; KENDALL, K., MALLON, K., ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5851–5858, 2008.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, ed.7, Rio de Janeiro: LTC Editora S.A., 2007.

SOUZA, A.C.C. and SILVEIRA, J.L. Hydrogen production utilizing glycerol from renewable feedstocks—The case of Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 15, p.1835–1850, 2011.

SPECCHIA, S.; CIVERA, A.; SARACCO, G. In situ combustion synthesis of perovskite catalysts for efficient and clean methane premixed metal burners. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 5091 - 5098, 2004.

SEPULVEDA, P. and BINNER, J. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 2059-2066, 1999.

STEINMETZ, S.A.; HERRINGTON, J.S. ; WINTERROWD, C.K. ; ROBERTS, W.L.; WENDT, J.O.L. ; LINAK, W.P. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, p. 2749–2757, 2013.

STEIN, Y.S.; ANTAL JR, M.J., JONES JR, M. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 4, p. 283–296, 1983.

STELMACHOWSKI, M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 18, n. 1, 2011.

STOYLOV, S.P. and PETKANICHIN, I. Transient electric light scattering III. Investigation of the stability of palygorskite colloid solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.40, p.159-163, 1972.

STRIUGAS, N. Analysis of acrolein production during glycerol combustion, 2010.

STRIUGAS, N, ŠLANČIAUSKAS, A., MAKAREVIČIENĖ, V., GUMBYTĖ, M.; JANULIS, P. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide neat fuels for heat generation. **Energetika**, v. 54, n. 3, p. 5-12, 2008.

STUDART, A.R.; GONZENBACH, U.T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L.J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SUBBARAMAN, R.; TRIPKOVIC, D.; CHANG, K.C.; STRMCNIK, D.; PAULIKAS, A.P.; HIRUNSIT, P.; CHAN, M.; GREELEY, J.; STAMENKOVIC, V.; MARKOVIC, N.M. Trends in activity for the water electrolyser reactions on 3d M (Ni,Co,Fe,Mn) hydr(oxy)oxide catalysts. **Nature Materials**, v. 11, p. 550, 2012.

SURYANARAYANA, C. and NORTON, M.G. “X-Ray Diffraction: A Practical Approach”, Plenum Press, New York, NY, 1998, 273 pp.

TAHMASEBI, K. and PAYDAR, M.H. The effect of starch addition on solution combustion synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite powder using urea as fuel. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 156–163, 2008.

TIERNEY, C. and HARRIS, A.T. Materials Design and Selection Issues in Ultra-Lean Porous Burners. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 45, n. 2, p. 20-29, 2009.

TRIMIS, D.; DURST, F.; PICKENACKER, O.; PICKENACKER, K. In Porous Medium Combustor versus Combustion System with Free Flames, **2nd International Symposium on Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation**. China, 1997.

TROIA, A.; PAVESE, M.; GEOBALDO, F. Sonochemical preparation of high surface area  $MgAl_2O_4$  spinel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 136–140, 2009.

UMPIERRE, A. P., MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. *Revista Virtual de Química*, v.5, p. 106-116, 2012.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA Toxicological Review of Acrolein. **United States Environmental Protection Agency**, v. 1, n. 1, p. 1-106, 2003.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N.N.; DALAI, A.K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4476-4483, 2008.

VIJAYAN, S.; NARASIMMAN, R.; PRUDVI, C.; PRABHAKARAN, K. Preparation of alumina foams by the thermo-foaming of powder dispersions in molten sucrose. **The Journal of the European Ceramic Society**, v 34, p., 425–433, 2014.

VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SATYANARAYANA, N. Glycerol-assisted gel combustion synthesis of nano-crystalline  $LiNiVO_4$  powders for secondary lithium batteries. **Materials Letters**, v. 58, p. 1218–1222, 2004.

WILKERSON, K.R.; SMITH, J.D.; SANDER, T.P.; HEMRICK, J.G. Solid solution effects on the thermal properties in the  $MgAl_2O_4$ – $MgGa_2O_4$  System. **Journal of the American Ceramic Society**, v.96, p. 859–866, 2013.

WU, K.H.; TING.T.H.; LI, M.C.; HO,W.D. Sol-gel auto-combustion synthesis of  $SiO_2$ -doped NiZn ferrite by using various fuels. **Journal of magnetism and Magnetic Materials**, v. 298, p. 25-32, 2006.

YE, G. and TROCZYNSKI, T. Mechanical activation of heterogeneous sol-gel precursors for synthesis of  $MgAl_2O_4$  spinel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 2970-2974, 2005.

ZANCHET, D. Catalysts for glycerol hydrogenolysis: production of glycols from biomass derivatives. Disponível em: <http://bioenfapesp.org/>. Acesso em: 15 de out. De 2012.

ZHANG, Y. and LEE, W.E. Refractories Handbook, ch. 9, Spinel-Containing Refractories, p. 215-257, 2004.



**ANEXO** - Trabalhos aceitos ou publicados em periódicos ou em anais de congresso no período.

Trabalhos publicados em periódicos:

1. MORAES, G.G. ; BONIN, L. ; MORAES, E. G.; DONADEL, K. ; BARP, K. ; OLIVEIRA, ANTONIO PEDRO NOVAES DE. Combustion synthesis of the  $MgAl_2O_4$  using glycerin from the production of biodiesel. Materials Science Forum (Online), v. 77-776, p. 682-686, 2014.
2. CESCNETO, F.R.; MORAES, G.G. ; RODRIGUES NETO, J. B.; PEREIRA, F. R. ; HOTZA, D. ; OLIVEIRA, ANTONIO PEDRO NOVAES DE . Effect of the addition of  $TiO_2$  nanoparticles on the sinterability of a glass belonging to the lzaa glass-ceramic system. Materials Science Forum (Online), v. 77-776, p. 92-96, 2014.
3. CARVALHO, A. C.; MORAES, G.G. ; CESCNETO, F.R.; PEREIRA, F. R. ; OLIVEIRA, ANTONIO PEDRO NOVAES DE . Development of ceramic refractory filters from alternative mineral source: rheological characterization. Materials Science Forum (Online), v. 77-776, p. 664-669, 2014.

Trabalhos aceitos para publicação em periódicos:

1. MORAES, G.G. and OLIVEIRA, A.P.N. Synthesis of the  $MgAl_2O_4$  spinel obtained via combustion reaction using glycerine from the biodiesel as a fuel for producing cellular ceramics. Materials Science Forum, v. x, p. xx, 2015.
2. MORAES, G.G.; POZZOBOM, I.E.F.; FERNANDES, C.P.; OLIVEIRA, A.P.N.  $MgAl_2O_4$  foams obtained by combustion synthesis. Chemical Engineering Transactions, v. 43, p. xx, 2015.
3. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Glass-Ceramics Foam for Hydrogen Production, Chemical Engineering Transactions, v. 43, p. xxx-xxx, 2015.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

1. MORAES, G.G.; PEREIRA, F. R.; de Oliveira, A.P.N. Síntese de Espinélio  $MgAl_2O_4$  Obtido via Reação de Combustão Utilizando Glicerina Proveniente do Biodiesel como Combustível para a Produção de Cerâmica Celulares. In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves (RS). CD - Anais do 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014. v. 1. p. 552-563.
2. MORAES, G.G.; ROSA, M.; KRONBAUER, D.; POZZOBOM, I.E.F.; FERNANDES, C. P. ; OLIVEIRA, A. P. N. Espumas de  $MgAl_2O_4$  obtidas via síntese por combustão. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014. v. 1. p. 62-69.
3. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; ARCARO, S.; RAUPP-PEREIRA, F.; SOUSA, E.; OLIVEIRA, A.P.N. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema  $Li_2O-ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$  (LZSA) produzidas por *gelcasting*. **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Curitiba, v. 1. p. 2495-2506, 2012.
4. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G.; BALZER, R.; PROBST, L.F.D.; TRICHÊS, E.S.; OLIVEIRA, A.P.N. Espumas vitrocerâmicas para produção de hidrogênio. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014, Cuiabá- MT
5. CARVALHO, A. C.; MORAES, G.G.; CESCNETO, F.R.; PEREIRA, F. R.; OLIVEIRA, A. P. N. Desenvolvimento de filtros cerâmicos refratários a partir de fonte alternativa mineral: caracterização reológica. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. v. 1. p. 2573-2580.
6. MORAES, G.G.; BONIN, L.; CATAPAN, R.C. ; DONADEL, K. ; MORAES, E. ; OLIVEIRA, A. P. N. Síntese do espinélio  $MgAl_2O_4$  via reação de combustão utilizando glicerina da produção de diesel como combustível. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais,



2012, Joinville. Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. v. 1. p. 2811-2818.

7. CESCNETO, F.R.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORAES, G.G. ; PEREIRA, F. R. ; HOTZA, D. ; OLIVEIRA, A. P. N. Efeito da adição de nanopartículas de  $TiO_2$  na sinterabilidade de precursor vitrocerâmico do sistema IZSA. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. v. 1. p. 3414-3421.

#### Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. DONADEL, K.; MORAES, G.G. ; SALVALLAGGIO, L. C. A. ; de Oliveira, A.P.N. . Produção e caracterização de espumas vítreas a partir de resíduo de lapidação de vidro. In: IV FÓRUM INTEGRADO DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO DA ACAFE, 2013, Chapecó (SC). Anais do IV Fórum Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão da ACAFE, 2013. v. 1. p. 158-161.
2. POZZOBOM, I.E.F.; MORAES, G.G. ; PEREIRA, F. R. ; DONADEL, K.; SOUZA, E. ; OLIVEIRA, A. P. N. Influência do Processo de Aeração nas Propriedades de Espumas Vitrocerâmicas Produzidas por Gelcasting. In: 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville. Anais do 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012. v. 1. p. 2227-2227.