



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MAGNÉTICAS NiFe_2O_4 E
DOPADA COM Zn^{2+} , Co^{2+} E Cu^{2+} PARA AVALIAÇÃO NA
OBTENÇÃO ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS.**

DANIELA DA COSTA BARBOSA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA**

DANIELA DA COSTA BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MAGNÉTICAS NiFe_2O_4 E
DOPADA COM Zn^{2+} , Co^{2+} E Cu^{2+} PARA AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO
DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS.**

**Maceió
Fevereiro de 2015**

DANIELA DA COSTA BARBOSA

**CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MAGNÉTICAS NiFe_2O_4 E
DOPADA COM Zn^{2+} , Cu^{+2} E Co^{2+} PARA AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO DE
DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Simoni Margarete Plentz Meneghetti.

Coorientadora: Prof^a Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

Maceió

Fevereiro de 2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

B238c Barbosa, Daniela da Costa.

Caracterização de cerâmicas magnéticas NiFe_2O_4 e dopada Zn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} para avaliação na obtenção ésteres alquílicos de ácidos graxos / Daniele da Costa Barbosa. 6 2015.

99 f. : il.

Orientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.

Co-orientadora: Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) 6 Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 77-91.

Apêndice: f. 92-93.

Anexo: f. 94-101.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Esterificação. 4. Cerâmicas magnéticas.
I. Título.

CDU: 621.039.54:66.095.2



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com


FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Daniela da Costa Barbosa**, intitulada: **“CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MAGNÉTICAS NiFe₂O₄ E DOPADA COM Zn²⁺, Cu²⁺ E Co²⁺ E AVALIAÇÃO NA OBTENÇÃO ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 28 de fevereiro de 2015, às 10h, na Sala de Reuniões do PPGQB, na Universidade Federal de Alagoas.


COMISSÃO JULGADORA

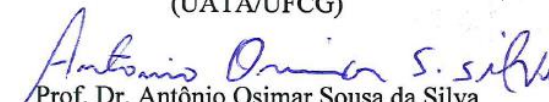

Prof.^a. Dr.^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(Coorientadora – UAEMA/CCT/UFAL)


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Janaína Heberle Bortoluzzi
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Adriano Sant'Ana da Silva
(UATA/UFAL)


Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
(Doutorado em Materiais/UFAL).

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida, pela sua infinita graça, misericórdia, e incondicional amor.

Aqueles que sempre estiveram comigo em todas as situações, com apoio e afeto, animando meu espírito, aos meus pais amados José Maria e Iramir Maria, minhas irmãs Daiane, Daise e Danubia que com incondicional amor e imenso carinho sempre me apoiaram.

A minha orientadora, Simoni M. Plentz Meneghetti, não existem palavras que possam expressar tamanha gratidão que sinto, foram dez anos de convivência acadêmica, registro aqui minha admiração pela Senhora, obrigada pela oportunidade e por nunca se negar a me ajudar, obrigada é muito pouco.

A minha coorientadora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, por me receber na UFCG, pelas análises de TG, DRX, Magnetização e EDX, assim como pela paciência nas discussões das análises, serei sempre grata.

Agradeço ao Prof. Daniel Reinaldo Cornejo, pelos testes magnéticos realizados pelo Grupo de Física da USP por intermédio da Prof Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

A Joelda Dantas pela amizade conquistada, pela síntese das cerâmicas magnéticas e por sempre se dispor a me ajudar.

Ao Professor Mario Roberto Meneghetti pela amizade e oportunidade acadêmica, muito obrigada.

Grata a Prof^a Janaína Heberle Bortoluzzi, ao Prof^o Adriano Sant'Ana da Silva e ao Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva por aceitarem o convite de fazer parte da banca examinadora.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Em dez anos de laboratório, foram conquistados muitos amigos, não poderia esquecer de agradecer a Yari, Jailma, Gilvan, Jhosi, Eid, Luis, Sara, Paulinha, Tatinha, Debinha, Nilson e todas aqueles que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho, muitíssimo obrigada.

Tudo passa, mas a Palavra do Senhor permanece para sempre.

Sl 119:89

RESUMO

Os biocombustíveis se destacam como uma alternativa para deter o atual processo de mudança climática causada pela elevada emissão de gases poluentes. O biodiesel figura-se como uma fonte renovável em expansão no Brasil, onde um parâmetro importante é o tipo da catálise aplicada, sendo um ponto chave tanto para aspectos cinéticos quanto aos econômicos no que tange custos de produção. O objetivo desse estudo é a aplicação de cerâmicas magnéticas com potencial catalítico para produção de biodiesel. As cerâmicas magnéticas testadas foram: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as quais foram caracterizadas quanto a estrutura morfológica, textural, térmica e magnética. Os resultados mostraram que as cerâmicas apresentaram a fase característica do espinélio inverso, com tamanho de cristalito entre 20 - 93 nm, e composição química dos óxidos em concordância com a estequiometria prevista. Observou-se que a dopagem com Zn^{2+} e Cu^{2+} na amostra NiFe_2O_4 não alterou a morfologia, sendo constituída por aglomerados grandes, na forma de blocos irregulares, não porosos e de aspecto frágil, exceto a amostra dopada com Co^{2+} que apresentou blocos densos irregulares com formação de partículas pré-sinterizadas. Todas as amostras apresentaram comportamento característico de materiais ferrimagnéticos moles, contudo, a ferrita que contém Zn^{2+} e a que contém Cu^{2+} , apresentaram aumento na ordem de 5 vezes na magnetização de saturação e redução na coercitividade cerca de 72 e 61% respectivamente, quando comparado com a NiFe_2O_4 . As amostras apresentaram valores de área superficial entre $32,6\text{-}83,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, com classificação dos poros na faixa mesoporosa, apresentam também boa estabilidade térmica indicada pela baixa perda de massa durante a análise termogravimétrica. Os testes catalíticos revelaram atividade catalítica em torno de 10% na transesterificação nas condições reacionais propostas. Na esterificação as amostras mostraram resultados promissores, sendo a maior conversão observada para a cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtendo cerca de 15% em até 1 hora de reação. A atividade catalítica tanto em transesterificação quanto em esterificação pode estar relacionada à baixa acidez dos sítios de Lewis nestes materiais, além da restrição na conversão dos produtos por impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna. Contudo, verificou-se que a cerâmica dopada com íons Zn^{2+} apresentou maior diâmetro de poro (12,06 nm) o que possivelmente contribuiu de forma satisfatória na obtenção de esteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs).

Palavras-chave: biodiesel, transesterificação, esterificação, catálise.

ABSTRACT

Biofuels stand out as an alternative to stop the current process of climate change caused by high greenhouse gas emissions. Biodiesel is figure as a renewable source of expansion in Brazil, which an important parameter is the type of applied catalysis, a key point for both kinetic and economic aspects regarding production costs. The aim of this study is the application of magnetic ceramics with catalytic potential for biodiesel production. the magnetic ceramics tested were: NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ which were characterized regard the morphology, texture, thermal and magnetic structure. The results pointed that the ceramic showed the characteristic inverse spinel phase, with a crystallite size of 20-93 nm and the chemical composition of the oxides in agreement with the expected stoichiometry. It was observed that doping with Zn^{2+} and Cu^{2+} in the NiFe_2O_4 sample did not change the morphology, and it consists of large agglomerates in the form of irregular blocks, non-porous and fragile aspect except the sample doped with Co^{2+} which showed dense blocks with formation of irregular pre-sintered particles. All samples showed the characteristic behavior of soft ferrimagnetic materials, however, the ferrite containing Zn^{2+} and containing Cu^{2+} showed an increase in 5 times in saturation magnetization and a decrease in coercivity about 72 and 61% respectively, when compared to the NiFe_2O_4 . The samples had surface area values of 32.6 to 83.7 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, the classification of pores in the mesoporous range, exhibit good thermal stability and indicated by low weight loss during thermogravimetric analysis. The catalytic tests showed catalytic activity around 10% in the transesterification reaction conditions proposed. In the esterification samples showed promising results, the highest conversion was observed for obtaining ceramic $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ about 15% within 1 hour of reaction. The catalytic activity both in transesterification as for esterification may be related to the low acidity of lewis sites in these materials, in addition to the restrictions on conversion of the products by the reactants diffusion hindrance in the internal structure. However, it was found that ceramics doped with Zn^{2+} ions had larger diameter portion (12.06 nm), which probably contributed to the satisfaction of fames of obtaining methyl estes of fatty acids (FAMES).

keywords: biodiesel, transesterification, esterification, magnetic catalyze.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1-	Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo.....	17
Figura 1.4.1-	Reação geral de transesterificação ou alcoólise de triacilglicerídeos.....	26
Figura 1.4.2-	Mecanismo aceito para transesterificação alcalina de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted	27
Figura 1.4.3 -	Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido.....	28
Figura 1.5.1 -	Reação de esterificação de triglicerídeos em meio ácido.....	29
Figura 1.5.2-	Mecanismo de esterificação de triglicerídeos em meio ácido	30
Figura 1.6.1-	Mecanismo de transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos.....	31
Figura 1.6.2-	Mecanismo de transesterificação ácida heterogênea de ácidos graxos.....	32
Figura 4.4.1-	Reator de aço inox acoplado a chapa aquecedora, um manômetro e termopar.....	43
Figura 4.4.2-	Reator Parr 4848.....	44
Figura 5.2.1-	Difratograma de raios X, para as composições (a) FNi (b) FNiZn, (c).FNiCu e (d) FNiCo. Difratograma de raios X, para as composições (a) FNi (b) FNiZn, (c).FNiCu e (d) FNiCo.....	47
Figura 5.2.3-	Espectro Raman para as composições (a) FNi (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.....	52
Figura 5.2.4-	Espectroscopia na região do infravermelho para as composições (a) FNi (b) FNiZn, (c).FNiCu e (d) FNiCo.....	54
Figura 5.2.5-	Análise de Fisissorção para as composições (a) FNi (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo	57
Figura 5.2.6-	Análise morfológica para a ferrita de FNi onde a imagem (a) apresenta aumento de 10000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.....	59
Figura 5.2.7-	Análise morfológica para a ferrita de FNiZn onde a imagem (a) apresenta aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.....	59

Figura 5.2.8-	Análise morfológica para a ferrita de FNiCu onde a imagem (a) apresenta aumento de 150000 vezes e (b) aumento de 300000 vezes.....	60
Figura 5.2.9-	Análise morfológica para a ferrita de FNiCo onde a imagem (a) apresenta aumento de 5000 vezes e (b) aumento de 20000 vezes.....	61
Figura 5.2.10-	Análise termogravimétrica das composições de ferritas (a) FNi (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.....	62
Figura 5.2.11-	Curvas de histerese M x H referentes das composições de ferritas (a) FNi (b) FNiZn, (c), FNiCu e (d) FNiCo.....	64
Figura 5.3-	Rendimento (%) FAMEs por esterificação em função do tempo de reacional	68
Figura 5.4-	Estudo cinético da cerâmica FNiZn em esterificação comparativamente à reação autocatalítica	69
Figura 5.5-	Estudo cinético da cerâmica FNiZn em esterificação com variação do álcool metílico.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1-	Principais tipos de biocombustíveis	14
Tabela 1.2-	Comparação entre algumas matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel	20
Tabela 4.2.1-	Composição e simbologia usadas para as cerâmicas magnéticas	39
Tabela 4.2.2-	Reagentes e solventes utilizados: pureza e origem	40
Tabela 5.2.1-	Cristalinidade e tamanho de cristalito para o pico de maior intensidade obtido a partir dos dados de difração de raios X das amostras.....	49
Tabela 5.2.2-	Percentuais teóricos e experimentais dos óxidos presentes, determinado por fluorescência de raios-X (EDX).....	50
Tabela 5.2.4-	Absorções em FTIR das ferritas apresentadas nesse estudo.....	56
Tabela 5.2.5-	Valores de área específica, volume de poro, diâmetro médio de poro e distribuição de poros para as ferritas investigadas nesse estudo.....	57
Tabela 5.2.8-	Momento magnético teórico da rede estimado para cada sistema	63
Tabela 5.2.8.1-	Medida dos parâmetros de histerese, obtidas a partir das curvas de histerese para as amostras	66

SUMÁRIO

1	COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS E BENEFÍCIOS AMBIENTAIS.....	13
1.1	Considerações iniciais.....	13
1.2	Biocombustíveis e o biodiesel.....	13
1.2.1	Biodiesel.....	15
1.2.2	Fontes lipídicas para produção de biodiesel: aspectos conceituais.....	17
1.2.3	Fontes lipídicas para produção de biodiesel: desafios quanto ao uso de matérias-primas sustentáveis.....	18
1.2.4	Processos para obtenção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos: biodiesel.....	20
1.3	Cerâmicas magnética (ferritas)	23
1.4	Transesterificação ou alcoolise.....	25
1.5	Esterificação.....	29
1.6	Mecanismo da catalise ácida heterogênea em transesterificação e esterificação....	30
2	MOTIVAÇÃO PARA A PESQUISA	34
3	OBJETIVOS	38
4	METODOLOGIA	39
4.1	Considerações Iniciais	39
4.2	Materiais	39
4.3	Caracterização.....	40
4.3.1	Difração de raios-X.....	40
4.3.2	Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	41
4.3.3	Espectroscopia Raman	41
4.3.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	41
4.3.5	Análise de Fisissorção	41
4.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.3.7	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	42
4.3.8	Caracterização magnética	42
4.4	Reação de transesterificação e esterificação.....	43

4.5	Conversão em FAMES	45
4.5.1	Reação de transesterificação e esterificação.....	46
4.5.2	Titulação ácido-base.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Considerações iniciais	47
5.2	Caracterização das ferritas	47
5.2.1	Difração de Raios X	47
5.2.2	Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	50
5.2.3	Espectroscopia Raman	51
5.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho	53
5.2.5	Análise de Fisissorção	56
5.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	58
5.2.7	Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	61
5.2.8	Caracterização magnética	63
5.3	Estudo prévio do potencial catalítico das ferritas frente reação de transesterificação e esterificação (reator em batelada)	66
5.4	Estudo catalítico das cerâmicas magnéticas em transesterificação e esterificação (reator semi contínuo)	68
6	CONCLUSÕES	73
7	PERSPECTIVAS	75
8	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A	91
	APÊNDICE B	92
	ANEXO 1	93
	ANEXO 2	97

1 COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS: DESAFIOS TECNOLÓGICOS E BENEFÍCIOS AMBIENTAIS.

1.1 Considerações iniciais

Desde a revolução industrial a matriz energética mundial tem como base os combustíveis fósseis – petróleo, carvão e gás – contudo, a preocupação ambiental em deter o atual processo de mudança climática causada pela elevada emissão de gases poluentes visa à emergência de novas tecnologias e metas globais de transição para uma economia sustentável embasada em recursos renováveis (GALEMBECK, 2009). Contudo, uma das principais limitações e gargalos do desenvolvimento industrial e social é a inserção de novas fontes de energia.

O biodiesel figura-se como fonte energética de alta viabilidade econômica social, pois possibilita gerar empregos em áreas geográficas menos propícias promovendo inclusão social e econômica, considerado uma das fontes renováveis em expansão no Brasil (BARBOSA, 2012a). Um parâmetro importante é o tipo da catálise aplicada, sendo um ponto chave tanto para aspectos cinéticos quanto econômicos no que tange custos de produção. Assim, essa seção enfatiza o biodiesel dentre os outros biocombustíveis explanando sobre aspectos históricos, potencial brasileiro para produção de biodiesel e desafios tecnológicos, além de apresentar e discutir as rotas tecnológicas mais propícias, mecanismos mais aceitos para as rotas de transesterificação e esterificação para produção de biodiesel, conceito de cerâmicas magnéticas (ferritas) utilizadas para catalisar a síntese de biodiesel.

1.2 Biocombustíveis e o biodiesel

Quase metade da energia consumida no Brasil, é gerada por fontes renováveis, com destaque para a participação dos produtos da cana-de-açúcar e da hidroeletricidade (BRASIL, 2008). O Brasil é pioneiro no uso de biocombustíveis, alcançando uma posição almejada por muitos países que buscam fontes renováveis de energia como alternativa para substituir o petróleo (GABAS, MENEZES, TELIS-ROMERO, 2012).

Em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) foi lançado no Brasil, promovendo aumento na produção de biodiesel. Os objetivos do PNPB compreendem um programa sustentável que promove inclusão social e desenvolvimento regional; competitividade nos preços, qualidade e suprimento, e ainda produção com uso de diversos óleos vegetais como matéria-prima (FLORIN, et al, 2013).

No núcleo das vantagens dos biocombustíveis está a oportunidade em reduzir emissões de gases do efeito estufa e consequentemente melhorar condições ambientais e climáticas, como relatado anteriormente (CÉSAR et al, 2013). Nesse contexto, o uso de biocombustíveis torna-se uma alternativa em destaque no cenário mundial. De modo geral, os biocombustíveis são utilizados para geração de energia, sendo considerados combustíveis líquidos ou gasosos empregados no setor de transporte e podem ser usados em motores ou células de combustível para geração de eletricidade obtido total ou parcialmente de biomassa. Dessa forma, a biomassa pode ser convertida em biocombustíveis via rota bioquímica e química, como o etanol e o biodiesel respectivamente, ou em produtos de conversão termoquímica, como o petróleo sintético, biogás sintético e demais produtos bioquímicos (SALAZAR-BANDA, 2012; TOLMASQUIM, 2003).

No âmbito das energias renováveis o país detém tecnologias avançadas em toda a cadeia produtiva, que tem por interesse substituição total ou parcial da gasolina, o bio-óleo e o biodiesel são os principais biocombustíveis obtidos a partir do craqueamento e transesterificação respectivamente, dos óleos e gorduras, animais ou vegetais, com potencial para substituir gradualmente o diesel de origem fóssil (BRASIL, 2011b). Na Tabela 1.1 estão apresentados os principais exemplos de biocombustíveis.

Tabela 1.2 - Principais tipos de biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria – prima	Processos de obtenção	Composição química
Carvão vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool etílico	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc)	Fermentação anaeróbica	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)
Biogás	Todo tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de gases, como CO e H ₂ .
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou Transesterificação	Monoésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Majoritariamente mistura de hidrocarbonetos

Fonte: TOLMASQUIM, 2003, adaptado BARBOSA, 2015.

No ano de 2012, a produção mundial de etanol aproxima-se dos 40 bilhões de litros, dos quais cerca de 25 bilhões de litros foram utilizados para fins energéticos. O Brasil respondeu por 15 bilhões de litros deste total. A cana-de-açúcar é a segunda maior fonte de energia renovável do Brasil perdendo apenas para os Estados Unidos, com participação de 12,6% na

matriz energética brasileira atualmente. O consumo de álcool etílico supera o da gasolina e já conta com participação relevante na matriz de combustíveis no país em mistura obrigatória com a gasolina de 25%, assim, essa produção em ascensão acarreta em reconhecimento internacional ao país, tornando-se maior exportador desse biocombustível e sua tecnologia (Biodieselbr.com).

No caso do biodiesel o Brasil tem uma experiência única em relação à inserção de uma política social de inclusão para pequenos produtores em um programa energético a nível nacional. Assim, o governo brasileiro tem desenvolvido programas que promovem substituição total ou parcial da gasolina pelo etanol e do diesel pelo biodiesel, entretanto a pesquisa e desenvolvimento desse último requerem incrementos para atingir um patamar tecnológico já alcançado no caso do etanol (ALVES, 2011).

O etanol e o biodiesel continuam sendo os principais biocombustíveis e podem ser prioridade de investimentos em pesquisa, desenvolvimento e inovação para se tornarem mais competitivos e aumentar sua parcela no mercado de combustíveis líquidos (GABAS, MENEZES, TELIS-ROMERO, 2012).

O Brasil se encontra em uma posição privilegiada para assumir a liderança no aproveitamento integral das biomassas, pois apresenta a maior biodiversidade do planeta; intensa radiação solar; água em abundância; diversidade de clima e pioneirismo na produção de biocombustíveis da biomassa em larga escala, destacando a indústria canavieira e o álcool etílico (BRASIL, 2010).

Contudo, apesar das conquistas no que diz respeito ao potencial brasileiro para produção de biodiesel, o grau de substituição do diesel fóssil por biodiesel depende da viabilidade econômica. Existem muitos desafios tecnológicos a serem superados, entre os quais se destacam o elevado custo de matéria-prima, que representa atualmente 70% do custo total; o fato da produção industrial ser via transesterificação alcalina com matéria-prima de alto custo; o uso predominante de metanol e baixo aproveitamento econômico de coprodutos gerados (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

1.2.1 Biodiesel

Fatos históricos sobre o uso de óleos vegetais *in natura*, em motores de combustão interna é tão relatado quanto o próprio motor diesel. Rudolf Diesel projetou em 1896 o primeiro motor, com eficiência na ordem de 26%, sendo testado com petróleo, álcool e, em 1900, com óleo de amendoim, com exposição de motores em Paris (ARAÚJO et al, 2002).

De acordo com a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) o biodiesel é do ponto de vista químico, composto por ésteres de monoalquila de ácidos graxos de cadeias

longas derivados de óleo ou gordura vegetal e animal, que apresenta propriedades capazes de satisfazer os parâmetros exigidos pela norma ASTM D 6751 (GHESTI, 2012).

No Brasil, segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (Inciso 10 do art. 20 da Lei nº 11.097 da Constituição Federal, de 13 de janeiro de 2005). Observa-se que a legislação brasileira não restringe rotas tecnológicas (BARBOSA, 2009).

Esse biocombustível, obtido a partir de fontes renováveis, como óleos e gorduras animais ou vegetais tem atraído atenção nas últimas décadas por ser uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, por apresentar características de ser biodegradável, não tóxico, apresentar baixa emissão de poluentes como CO e SO₂, alto ponto de fulgor, excelente lubricidade, propriedades físicas semelhantes ao diesel fóssil e pode ser usado puro ou misturado com diesel derivado do petróleo (KEERA et al; AROUA et al, 2011).

No Brasil, a questão acerca do uso de óleos vegetais para fim energético foi abordada em 1975, pelo Ministério da Agricultura, dando origem ao “Proóleo- Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos” (ARAÚJO et al, 2002).

No ano de 2012 a produção nacional de biodiesel ultrapassou a de países com programas estruturados há mais tempo e, atualmente, o Brasil já é um dos maiores produtores mundiais. A produção brasileira de biodiesel é de 2,4 bilhões de litros no atendimento a demanda obrigatória de 5% de adição de biodiesel a todo diesel comercializado, o Brasil conseguiu introduzir o biodiesel na matriz energética num prazo recorde, com qualidade. O governo federal e a iniciativa privada investiram grandes recursos a partir da implementação do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

Brasil, Medida Provisória Nº 647, dispõe sobre um aumento na adição obrigatória do biodiesel no óleo diesel, a partir de julho de 2014. Assim o percentual de mistura aumenta de 5% para 6% a partir de 1º de julho, e para 7% em 1º de novembro do ano corrente. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 28 de maio de 2014, seção 1, p.1.

O país detém um dos maiores estoques da biodiversidade do planeta, os recursos naturais existentes em suas regiões, ou seja, detém um dos maiores bancos de germoplasma *in-situ*, tornam-se gradativamente conhecidos, à medida que as pesquisas científicas se intensificam e os resultados apresentam-se disponíveis para a sociedade. Assim, o país reúne condições para ser o principal receptor de recursos de investimentos provenientes do mercado de carbono no

segmento de produção e uso de bioenergia, por ter no meio ambiente sua maior riqueza e possuir capacidade de absorção e regeneração atmosférica (BRASIL, 2010).

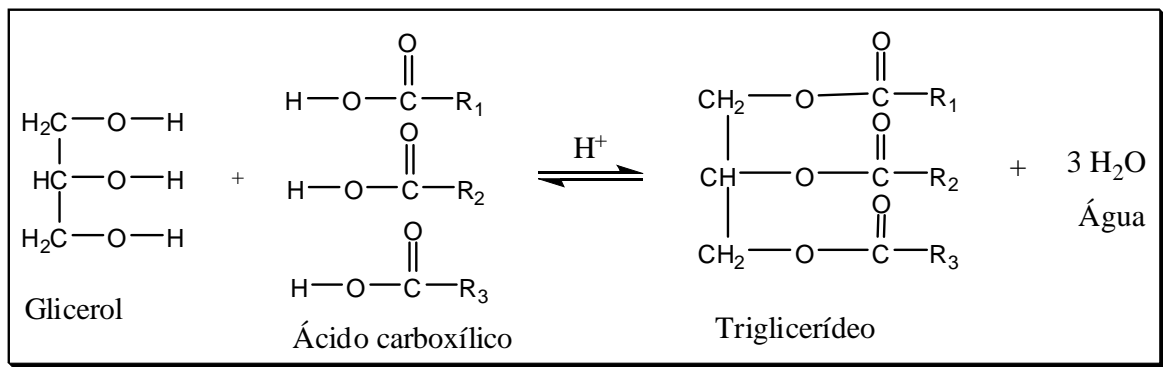
1.2.2 Fontes lipídicas para produção de biodiesel: aspectos conceituais

Os óleos e gorduras são substâncias de origem vegetal, animal ou microbiana, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. A primeira distinção entre óleo e gordura é a aparência física e a diferença básica está no ponto de fusão, onde os óleos são líquidos, enquanto que as gorduras são sólidas a temperatura ambiente. As principais fontes de óleos são encontradas em algumas sementes, polpas de certos frutos e germes de alguns cereais (OLIVEIRA, 2001).

A resolução n°. 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para alimentos) define a temperatura de 20°C como limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (MORETTO, 1998).

Óleos e gorduras são ésteres; produtos da reação entre o glicerol e um ácido carboxílico graxo (Figura 1.1), isto é, ácidos de cadeias longas (OLIVEIRA, 2001).

Figura 1.1- Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

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

Os ácidos graxos são encontrados na natureza como substâncias livres (ácidos graxos livres) e esterificados. A maior parte dos ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras encontram-se esterificados e são constituídos geralmente por ácidos carboxílicos que podem ser saturados ou insaturados e conter de 6 a 22 átomos de carbono na cadeia molecular, sendo

particularmente importantes os ácidos graxos contendo entre 10 e 18 átomos (FAZENDA, 1995). O número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros *cis*, especialmente nos óleos e gorduras naturais. Entretanto, esses podem sofrer processo de rancidez autoxidativa convertendo-se para configuração *trans* (MORETTO, 1998). A existência de isômeros *trans*, também pode ocorrer por processos de hidrogenação (WUST, 2004).

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

Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais apresentando muitas interações do tipo Van der Waals assim, os mesmos possuem ponto de fusão relativamente elevado. Os pontos de fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração *cis* da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curva rígida à cadeia de carbono que interfere com a organização cristalina, causando a redução da atração de Van der Waals, entre as moléculas. Consequentemente, ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão mais baixos (SOLOMONS, 2002).

Os triacilglicerídeos podem ser formados por três ácidos graxos iguais ou, geralmente, diferentes (triacilgliceróis simples ou mistos). Nos óleos e gorduras naturais, a esterificação dos ácidos graxos nas três hidroxilas das moléculas de glicerol é característica de cada espécie. Em uma molécula de óleo vegetal, a porção referente aos ácidos graxos corresponde cerca de 90% de seu peso e a glicerina representa os 10% restantes (FAZENDA, 1995). Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura. Portanto, a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou dos produtos obtidos (NETO, 2000).

1.2.3 Fontes lipídicas para produção de biodiesel: desafios quanto ao uso de matérias-primas sustentáveis

O biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, que resumem-se em gorduras e óleos vegetais ou animais degomado ou usado, tais como óleo de soja, algodão, girassol, que apresentam características de óleos convencionais (SILVA, 2011).

Apesar de todos os benefícios oriundos do uso de biodiesel em substituição gradual ao diesel fóssil já relatado anteriormente no início dessa seção, a comercialização de biodiesel é um pouco controversa, pois envolve um trilema relacionando questões de energia, ambiente e alimentos. Contudo, no Brasil existem opções viáveis para que não ocorra tal problema, por exemplo, as pastagens abandonadas ou áreas degradadas da Amazônia poderiam servir para agricultura de fontes lipídicas sem prejudicar a produção de alimentos (SUAREZ, 2009).

Atualmente um interessante debate sobre biocombustível está sendo travado. Países como o Brasil e os Estados Unidos incentivam a produção de biocombustíveis em larga escala, por este ser uma alternativa economicamente viável para substituição aos combustíveis fósseis, e por minimizar problemas ambientais. Assim, o governo brasileiro iniciou um programa para introdução de biodiesel no mercado interno de combustíveis líquidos (MANGAS et al. 2012; POUSA et al, 2007), baseado no incentivo ao desenvolvimento da produção regional, utilizando matéria-prima típicas de cada região. A mamona inicialmente representava a alternativa de escolha, para o semi-árido brasileiro, uma vez que esta cultura tem excelente adaptabilidade nessa região. Entretanto, devido à presença do ácido ricinoléico (a mamona apresenta cerca de 90% do ácido ricinoléico), acarreta em problemas técnicos associados à produção e utilização de biodiesel (SUAREZ et al, 2007; MENEGHETTI et al, 2006)

A literatura relata preparação de biodiesel via reação de transesterificação, a partir de misturas de óleo de mamona e óleos convencionais tipicamente soja e algodão cujos resultados indicam a possibilidade de produção de biodiesel com características específicas e abrem uma maior perspectiva de inserção do óleo de mamona na cadeia produtiva do biodiesel (MENEGHETTI et al, 2007; MENEGHETTI et al, 2010).

Com potencial diferente algumas espécies foram estudadas, tais como *Terminalia* (SANTOS et al, 2008), *Jatropha curcas* e *Jatropha gossypifolia* (DE OLIVEIRA et al, 2009). Outra fonte é a árvore chamada chicha (*Sterculi strita*), recentemente reportada na literatura (MANGAS et al, 2012). Pesquisas para obtenção de biodiesel utilizando microalgas como matérias-primas têm sido reportadas na mídia, onde os autores relatam que apresentam potencial para atender a crescente demanda mundial de biocombustíveis. Estas necessitam apenas de energia solar e CO₂ para produzirem óleos com uma eficiência muito maior do que a obtida em plantações de oleaginosas (FREITAS et al, 2007).

A produtividade de óleo de microalgas, por unidade de área empregada para o processo, pode ser até 100 vezes superior quando comparada com a obtida com oleaginosas (MOQUIM, 2008). A Tabela 1.2 apresenta um quadro comparativo entre as produtividades, por hectare, de diversas fontes de óleos e gorduras tradicionais e também de algas (SUAREZ, 2009).

Tabela 1.2 - Comparação entre algumas matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Fonte de Biodiesel	Produtividade de óleo (L ha ⁻¹)	Área necessária (Mha) ^a
Milho	172	1540
Soja	446	594
Canola	1190	223
Coco	2689	90
Óleo de palma	5950	45
Microalga ^b	136900	2
Microalga ^c	58700	4,5

^aÁrea suficiente para atender 50% da demanda de combustível nos EUA; ^bvariedades com 70% de óleo por peso na biomassa da alga marinha, ^cvariedades com 30% de óleo por peso na biomassa.

Fonte: SUAREZ, 2009.

Nota-se através dos dados apresentados na Tabela 1.2 que a soja por ser uma fonte de proteína não de óleo, apresenta baixa produtividade em lipídios e requer enorme área de plantio para suprir a demanda de biodiesel, a mesma representa a maior parte da produção brasileira sendo considerada preferencial na indústria de biodiesel. Uma produtividade melhor é atingida com o uso de palmáceas consideradas viáveis para atender programas de biodiesel em escala industrial (ALVES, 2011).

Em suma, para as matérias-primas sustentáveis na produção de biodiesel, a ideia plausível seria o uso de resíduos domésticos e agroindústrias de baixo valor agregado, como o uso de óleos residuais de fritura e resíduos industriais (borras), oriundos de processos de refino e de tratamento de efluentes (COSTA NETO, 2000).

1.2.4 Processos para obtenção de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos: biodiesel

Pesquisadores de diversos países investigam alternativas para preparação de combustíveis renováveis. No entanto cita-se como um marco na história dos biocombustíveis líquidos em 1937 o ano em que foi realizado o primeiro depósito de patente de em biodiesel na Bélgica, do pesquisador Charles George Chavanne intitulada em “*Procédé de transformation d’huiles végétales em vue de leur utilization comme carburants*”. A patente visa a transformação via transesterificação de óleos vegetais com metanol e etanol para produzir um biocombustível conhecido como biodiesel (CHAVANNE, 1937).

Esse processo, no entanto é inviável para óleos com elevados teores de ácidos graxos livres, assim pesquisadores americanos desenvolveram um processo utilizando catalisadores ácidos de Bronsted seguido da catálise alcalina, com intuito de evitar a formação de sabões e

viabilizar a síntese desses óleos brutos em biodiesel. Deve ser ressaltado que os catalisadores ácidos de Bronsted são cerca de 4 mil vezes menos ativos para transesterificação quando comparados com os catalisadores básicos de Bronsted (JUNIOR, 2010). Outros estudos foram desenvolvidos como o processo de craqueamento dos óleos e gorduras para a produção de um biocombustível chamado de bio-óleo. Esse processo de craqueamento atingiu a produção em larga escala, tendo sido na China a principal fonte substitutiva para o petróleo (CHANG; WAN, 1947).

O esforço de transformar ácidos graxos livres é justificado pois, a presença destes, está geralmente associado à matérias-primas graxas de baixo valor agregado, como borras provenientes dos refinados de óleos vegetais. Permite-se assim a geração de ésteres de ácidos graxos a um custo competitivo com o diesel de petróleo e outros insumos da indústria petroquímica. Adicionalmente, a utilização de catalisadores heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação, trazendo maior atratividade ao processo em questão (MONTEIRO, et al, 2006).

No Brasil, a esterificação é realizada em escala industrial pela empresa Agropalma em parceria com Universidade Federal do Rio de Janeiro. Nesse processo são utilizados como catalisadores zeolitas e matérias como zircônio e alumínio caracterizados como sólidos que apresentam acidez de Lewis e Bronsted, para produção de biodiesel a partir de resíduo ácido de baixo valor comercial com 80% de ácido graxo livre, ou seja, um coproduto ácido da neutralização do óleo de palma (SUAREZ, 2009).

Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos por se levar em consideração que o custo da matéria-prima é a variável que mais onera o processo de produção do biodiesel e representa cerca de 80% do custo do produto final. Estudos cinéticos da reação de esterificação metálica de ácidos graxos, utilizando o ácido sulfúrico como catalisador, mostraram que o estado de equilíbrio do sistema pode ser atingido em menos de 1h de reação, variando-se adequadamente as condições experimentais (PISARELLO; CORDEIRO; QUERINI, 2007).

Esforços também vêm sendo realizados para viabilizar a produção de biodiesel por meio de reações simultâneas de esterificação e transesterificação, mediante a utilização de catalisadores heterogêneos como óxido de cádmio (CdO) em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja e de transesterificação do óleo de soja refinado, sendo o CdO ativo para ambas. Os melhores resultados foram obtidos a 200 °C e razão molar de material graxo:metanol:catalisador de aproximadamente 1:32:0,14. Nestas condições experimentais, a

conversão atingiu aproximadamente 90% para a esterificação e 75% em transesterificação com tempo de 2 horas (ALVES, 2011).

O autor relata ainda, o teste com óleo da polpa de macaúba contendo uma acidez de 66%, o que tornou possível a avaliação simultânea de sua atividade em reações de esterificação e transesterificação. Os experimentos foram realizados em duas etapas sequenciais empregando uma razão molar óleo de macaúba:metanol:catalisador de 1:32:0,14 à 200 °C por 2h, sendo que as conversões em monoésteres foram da ordem de 71% na primeira etapa e 98% na segunda etapa de reação.

Outro tipo de tratamento de óleos com elevada acidez é a hidroesterificação, apresentando como vantagens principais a obtenção da fase glicérica mais límpida, facilitando assim o uso do glicerol em outros processos e a produção de um biodiesel isento de contaminação com acilgliceróis (LEÃO, 2009).

Existem ainda outras técnicas reportadas em literatura como o processo de transesterificação não catalítica em metanol supercrítico (SEONG-YOUL BAE, 2012a) apresentando efeito negativo sobre a qualidade e rendimento do biodiesel, além do uso em excesso de metanol tornando um produto menos renovável, por este não ser oriundo de fonte limpa. Os mesmos autores relatam ainda o processo de metanol supercrítico combinando catalise ácida heterogênea para compensar o baixo rendimento obtido na ausência de catalisador, pois o uso de catalisador pode atenuar as condições severas de operação do processo supercrítico (SEONG-YOUL BAE, 2012b).

A busca por maior eficiência econômica e ambiental no processo de produção de biodiesel tem motivado pesquisas. Um parâmetro importante é o tipo de catalisador usado que pode contribuir para atender a demanda por tecnologias de produção mais limpas e viáveis economicamente (EINLOFT et al, 2008). Outra proposta seria o uso de cerâmicas magnéticas, que têm apresentado relevância em vários processos catalíticos pois permitem separação do catalisador do meio reacional, apresentando aplicações em processos com elevada demanda na indústria petroquímica, farmacêutica e alimentícia (ALVES, 2011).

Especificamente quando se refere a catalise para produção de biodiesel o uso destas cerâmicas magnéticas vem emergindo crescentemente, como pode ser verificar em alguns trabalhos relevantes nos últimos anos. Dantas, et al 2012a, utilizou a cerâmica magnética $Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ em esterificação usando metanol com variação da temperatura e razão molar de álcool. Os autores obtiveram 74% de conversão em ésteres com razão molar óleo:álcool de 1:9 à 160°C e outros testes obtiveram 81,2% de conversão usando 3 % de catalisador à 160°C.

1.3 Cerâmicas magnéticas (ferritas)

O desenvolvimento de um material incluem etapas como a formulação do conceito, o desenvolvimento científico, o desenvolvimento industrial e produção economicamente viável vinculada à proposta da química verde (GALLI, 2001). Dessa forma, o interesse crescente por novos materiais e o desafio em aprimorar o desempenho dos materiais já existentes, impulsionam pesquisas focadas em diversificar as funções dos materiais, combinando resistência mecânica com propriedades elétrica, térmica, magnética e ótica, que viabilize aplicação em diversas áreas, como química, física, biomedicina, bioquímica, entre outras (BEZERRA, 2009).

Na década de 1950, as ferritas referiam-se a cristais com estrutura espinélio, entretanto, recentemente o termo se tornou amplo referindo-se a toda família das cerâmicas ternárias contendo em torno de 70% de óxidos de ferro, incluindo espinélios, granadas, hexaferritas e ortoferritas (RANE, et al, 1994).

Quanto aos aspectos cristalográficos, muitas cerâmicas magnéticas caracterizam-se sob forma cristalina com estrutura do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$), apresentando fórmula geral $(A)[B]_2O_4$, onde A refere-se aos cátions bivalentes nos sítios tetraédricos, e B aos cátions trivalentes em sítios octaédricos, tendo empacotamento cúbico de face centrada pertencendo ao grupo espacial de simetria $Fd3m$, e classificado como espinélio normal. Contudo existe outra distribuição onde os sítios tetraédricos são ocupados por metade dos cátions B e a outra fração somada aos cátions A são localizados em sítios octaédricos, classificados como espinélio inverso de acordo com fórmula $(B)[AB]O_4$ e por fim temos os espinélios mistos onde a distribuição de cátions segue a fórmula $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-1}]O_4$ onde os parênteses e os colchetes representam locais tetraédricos e octaédricos respectivamente, estando em consonância com literatura especificada. (PETRO, Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014)

As propriedades das ferritas em geral são substancialmente dependentes da distribuição dos cátions sobre os sítios cristalográficos (posições intersticiais) da estrutura cristalina. As ferritas do tipo MFe_2O_4 (onde $M = Co, Ni, Mn, Mg, Zn, etc$), apresentam diversas aplicações promissoras em ferrofluidos, gravação de disco e dispositivos de armazenamento magnéticos, materiais fotomagnéticos e sistemas de refrigeração magnéticos, entrega de drogas magnéticas, armazenamento de informações de alta densidade magnética (SIVAKUMAR, et al, 2012). São utilizados como catalisadores de hidrogenação oxidativa de hidrocarbonetos, decomposição de alcoóis, oxidação seletiva de monóxido de carbono carbono, decomposição de peróxido de hidrogênio, e hidrodessulfurização do petróleo cru (JACOB, 1994; LI, et al, 2012).

As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas estão relacionadas aos raios e valência dos íons, mas também ao método de obtenção, das propriedades químicas, morfologia, estequiometria e tamanho de partículas (PEGORETTI, 2008).

As ferritas, especialmente as do grupo espinélio tipo NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e MnFe_2O_4 apresentam propriedades ferrimagnéticas e têm sido sintetizadas por uma variedade de métodos incluindo pirólise de pulverização, preparação sonoquímica, sol-gel, coprecipitação, microemulsão, método de combustão, decomposição térmica, tratamento hidrotérmico e *electrospinning* (LI, et al., 2010).

Um importante campo de aplicação destes materiais é o uso como catalisador em diferentes processos químicos. Entre os mais estudados nos últimos anos podemos citar trabalhos de Hankare et al 2009, onde reportam o uso de ferritas de Cu-Co ($\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$), onde x varia de 0 a 1, sintetizadas por coprecipitação, na reação de oxidação de álcoois por H_2O_2 , obtendo conversão que variam entre 72 e 80 %.

Cong-Ju et al 2012, produziram CoFe_2O_4 pelo método sol-gel, em seguida adicionou uma camada nanométrica de TiO_2 para comparar e testar a eficiência fotocatalítica na oxidação de corantes sintéticos. Os resultados indicaram que a presença da CoFe_2O_4 aumentou a atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro, atingindo cerca de 95,87 % de eficiência em 5 horas.

Klimkiewicz et al 2009, sintetizaram a ferrita ZnFe_2O_4 para verificar sua atividade catalítica na acetonação do n-butanol e observar o comportamento em temperaturas elevadas. Foi observado que a ferrita de zinco em altas temperaturas foi mais eficiente (410 °C), com conversão de 98 %.

Especificamente na catálise para biodiesel o uso de catalisadores magnéticos vem crescendo, principalmente pelos resultados de conversões obtidos que são promissores e pela facilidade de reuso deste catalisador devido sua ação magnética. Trabalho de Alves et al, 2013, apontam testes de transesterificação do óleo de fritura de resíduos com metanol e etanol em reator descontínuo catalisada pó aluminato de zinco, preparado por reação de combustão. A síntese ocorreu durante 2 horas, com razão molar de álcool: óleo de 40: 1, com temperatura inicial de 60 até 200 °C, massa de catalisador variando de 1-10%. O rendimento em ésteres metílicos e etílicos obtidos foi superior à 95% à 150 e 200 ° C. Em termos de reuso o catalisador foi reutilizado em 3 ciclos de reação, sem perda significativa de atividade.

Dantas et al 2014, relata sobre um estudo que avalia o desempenho de nonoferritas tais como: $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (dopado com 0,4 moles de Cu^{+2}) em reações de transesterificação de metílica do óleo de soja.

As condições de reação utilizadas na transesterificação consistem em razão molar de 1:20 de óleo:álcool com 4% de catalisador durante 2 horas de reação à 160 ° C. Os resultados obtidos por conversão foi de 13 e 50% $\text{Ni}_{10,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{10,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente, indicando que a amostra com que contém cobre é 26% mais eficaz.

Dantas et al 2012c, estudaram a síntese por reação de combustão e a caracterização das ferritas CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , e avaliaram-na na reação de esterificação e transesterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel. Os resultados da esterificação indicaram que a conversão da ferrita CoFe_2O_4 foi de 16,8 e 38,6 %, em transesterificação foi observado conversão da ferrita NiFe_2O_4 de 8,6 e 16,8 % em etanol e metanol, respectivamente.

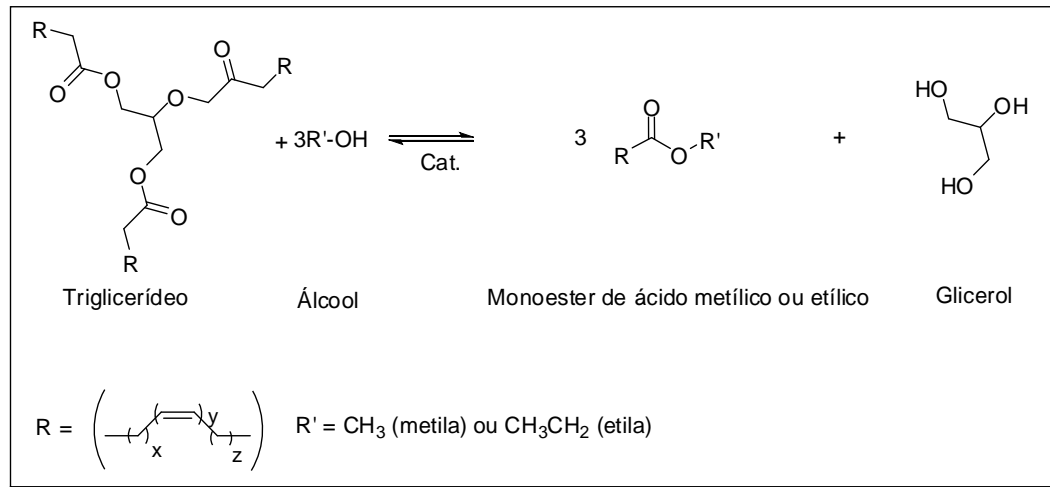
Assim, como já citado anteriormente, as cerâmicas magnéticas caracterizam-se como uma alternativa com potencial promissor para catalisar reações de biodiesel. Atualmente é bastante plausível o uso de materiais cerâmicos frente essa síntese, embasados principalmente nas características magnéticas, onde a separação desse material do meio reacional evita perda e promove aumento do tempo de reuso (HAN et al, 2011).

Devido ao interesse no uso destes materiais para reações de biodiesel, a seguir serão apresentadas e discutidas as rotas tecnológicas de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel assim como os mecanismos mais aceitos em maior detalhe.

1.4 Transesterificação ou alcoólise

Nessa reação, o óleo ou gordura, constituído basicamente de triésteres da glicerina com ácidos graxos, reagem com álcool metílico ou etílico e, na presença de um catalisador, origina uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e glicerina. A relação estequiométrica mostra que para cada mol de triglicerídeo são necessários três mols de álcool, conforme ilustra na Figura 1.4.1

Figura 1.4.1 - Reação geral de transesterificação ou alcoólise de TAG.



Fonte: MENEGHETTI, et al., 2013.

A reação de transesterificação é bem estudada principalmente utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos de Bronsted. Os catalisadores básicos, principalmente hidróxido de sódio ou outras bases fortes, tornaram-se dominantes devido aos baixo custo e rapidez do processo (PINTO et al, 2005; LANG et al, 2001). Esta reação ocorre em sucessivas etapas em que di- e mono-acilglicerídeos são formados e dependendo da fonte lipídica existe variação no número de carbonos, que geralmente é um numero par, e de insaturações das cadeias alquílicas.

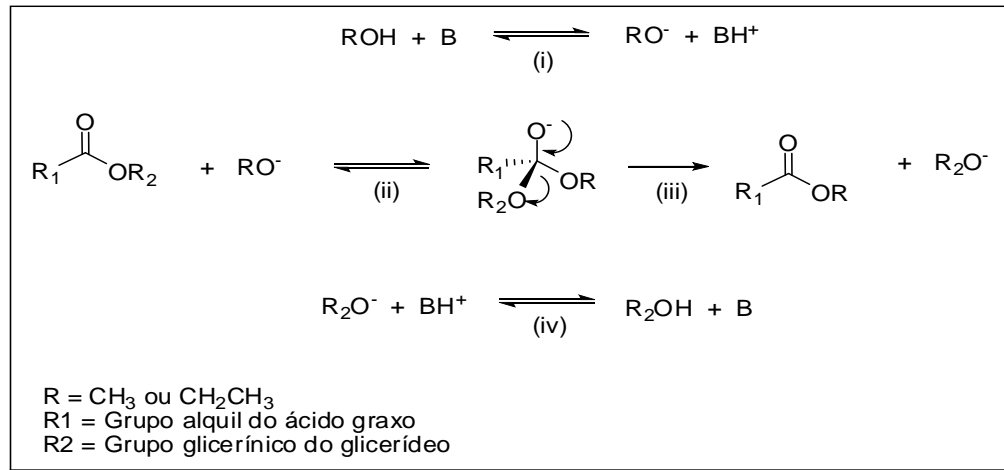
Contudo, o processo de transesterificação alcalina homogênea apresenta peculiaridades como o uso de matérias-primas de alta pureza isenta de ácidos graxos livres, fosfatídeos e água, o que acarreta em uma limitação para essa síntese podendo comprometer o futuro da hegemonia dessa tecnologia. Sabe-se que, os ácidos graxos e fosfatídeos reagem rapidamente com catalisadores básicos tradicionais levando à formação de sabões e ao consumo de parte do catalisador e conseqüente perda de rendimento. Para garantir uma eficiência catalítica torna-se necessário um excesso deste, aliado a isso ainda temos a dificuldade da separação da glicerina do biodiesel ao final do processo (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; KUSDIANA; SAKA, 2001)

Essa etapa de separação pode inviabilizar ou tornar mais onerosa devido à lavagem e purificação e a presença de água favorece também a reação de hidrólise dos ésteres presentes e dos glicerídeos formando ácidos graxos que, por sua vez, consomem catalisador e promove aumento da produção de sabão (SUAREZ et al, 2007).

Como existem no processo diversas reações reversíveis em equilíbrio (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998), uma solução para este problema seria a adição de excessos de álcool e catalisador, porém isto só poderia ser feito se existissem baixos teores de impurezas o

que encareceria o processo de produção de biodiesel (SUAREZ et al, 2007). A Figura 1.4.2 apresenta o mecanismo da transesterificação alcalina de triacilglicerídeo.

Figura 1.4.2- Mecanismo aceito para transesterificação alcalina de TAG, onde B é uma base de Brønsted.



Fonte: SUAREZ, 2009, adaptado BARBOSA, 2015.

Observa-se pela Figura 1.4.2, que a primeira etapa (Equação i) é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e protonando o catalisador. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonil do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (Equação ii), cujo rearranjo gera um éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo é formado (Equação iii). Por último há a desprotonação do catalisador, assim regenerando a espécie ativa (Equação iv), que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de ésteres alquílicos e glicerol (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS 2004).

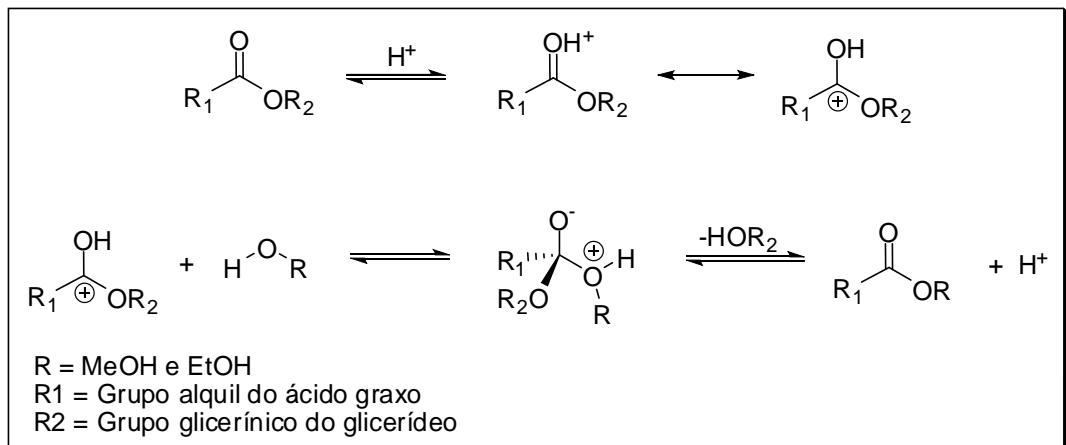
Como foi dito anteriormente, a transesterificação de óleos vegetais, pode ser catalisada quimicamente por espécies que atuam como base ou ácido. O processo de transesterificação por catálise ácida não é empregado comercialmente tanto quanto como por catálise básica, pois para os óleos convencionais a catálise ácida homogênea é mais lenta do que a reação proveniente de um catalisador básico homogêneo. Entretanto, na transesterificação via catálise ácida há uma vantagem importante em relação à catálise básica: o desempenho do catalisador ácido não é fortemente afetado pela presença da grande quantidade de ácidos graxos livres (FFAs). De fato, os catalisadores ácidos podem simultaneamente agir como catalisador para a reação de esterificação e transesterificação. Assim, uma grande vantagem dos catalisadores ácidos é que podem produzir o biodiesel diretamente de matérias-primas lipídicas de baixo

custo, que geralmente contém uma concentração elevada de ácidos graxos livres (LOTERO, 2005)

O mecanismo de transesterificação por catálise ácida (ácidos de Brønsted) para um monoglicerídeo encontra-se ilustrado na Figura 1.4.3 e pode ser estendido a di- e a triglicerídeo. A protonação do oxigênio da carbonila do éster conduz ao carbocátion que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico, que elimina o glicerol para formar um novo éster, e para regenerar o catalisador H^+ (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS 2004).

De acordo com este mecanismo, os ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion com água presente na mistura da reação. Isto sugere que a transesterificação por catálise ácida deve ser realizada na ausência da água, a fim de evitar a formação de ácidos carboxílicos reduzindo os rendimentos de ésteres alquílicos (SCHUCHARDT, SERCHELI, VARGAS 2004)

Figura 1.4.3- Mecanismo aceito para transesterificação em meio ácido de triglicerídeos.



Fonte: SUAREZ, 2009, adaptado, BARBOSA, 2015.

Assim, o uso de óleos e gorduras brutas ou álcool hidratado, é algo extremamente desejável para minimizar custos de produção do produto final e torna-se inviável pela rota de transesterificação alcalina tradicional, pois o biodiesel formado não estará em conformidade com as especificações exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (Resolução ANP, 2008).

Dessa forma, intensificaram-se as pesquisas no sentido de encontrar catalisadores alternativos, que possibilitem aperfeiçoar os processos industriais de alcoólise de triacilglicerídeos (MACEDO et al, 2006) e com intuito de encontrar um processo onde as espécies cataliticamente ativas possuam menor sensibilidade à presença de ácidos graxos livres

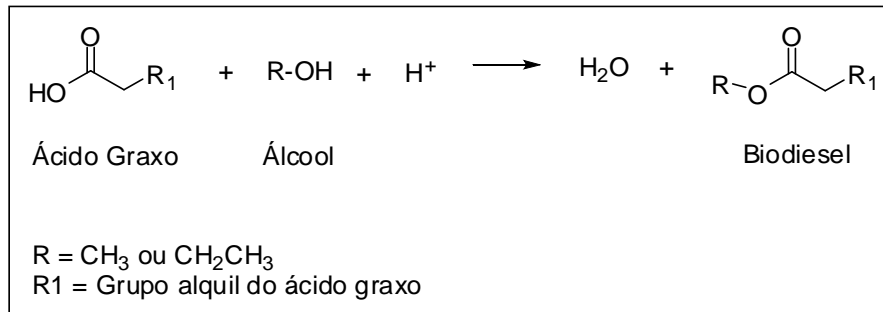
e água, facilitando a etapa de separação e purificação dos produtos possibilitando recuperação e reutilização dos catalisadores.

Como alternativa aos catalisadores básicos tradicionais, diversas novas classes foram propostas, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos. A principal vantagem destas novas classes de catalisadores é o fato deles não formarem sabões na presença de ácidos graxos livres e fosfolípidios, o que facilita a separação dos produtos no final da alcoólise. Alguns deles ainda são facilmente recuperáveis e reutilizáveis, por exemplo (SUAREZ, 2007).

1.5 Esterificação

A esterificação é uma proposta para transformar matérias-primas com altos teores de ácidos graxos em biodiesel considerada um exemplo clássico de reação reversível onde a reação inversa é conhecida como hidrólise. Quimicamente é uma reação entre ácidos carboxílicos e álcool de cadeia curta, sendo autocatalítica mas pode ser catalisada por um ácido, produzindo ésteres com eliminação de água, conforme ilustrado na Figura 1.5.1 abaixo (KEIM, 1945).

Figura 1.5.1- Reação de esterificação de triglicerídeos em meio ácido.



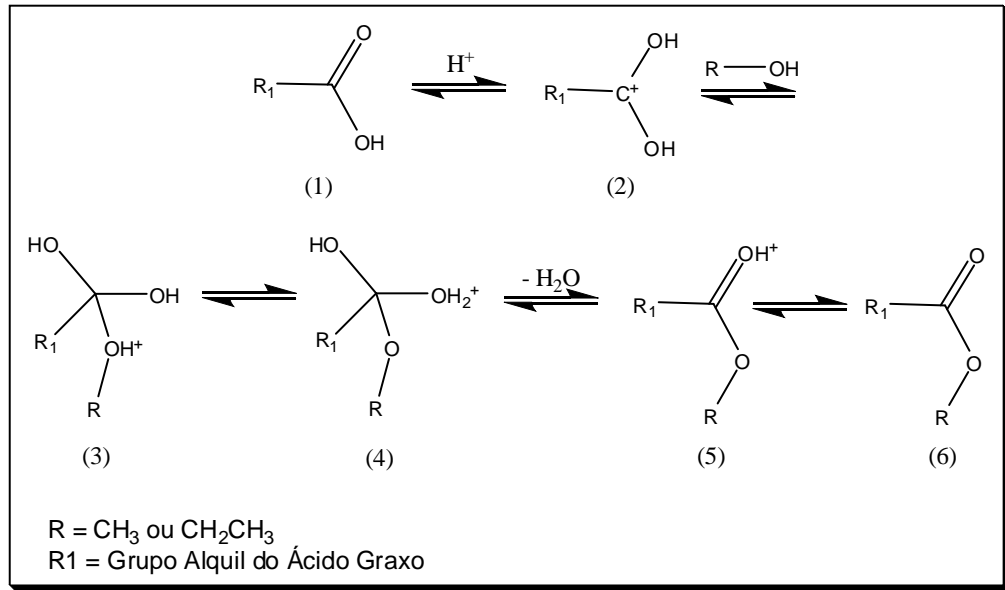
Fonte: Autora desta tese, 2015.

A esterificação não é muito exotérmica e o equilíbrio pode ser deslocado na direção da formação do éster, uma das formas para provocar o deslocamento do equilíbrio é usar um excesso dos reagentes de partida. Esta síntese pode ser catalisada com uso de precursores catalíticos ácidos de Bronsted ou de Lewis em condições homogêneas, bifásicas e heterogêneas. Contudo, catalisadores homogêneos como o H_2SO_4 e HCl apresentam problemas de corrosão nos equipamentos e dificuldade de separação do produto formado, já os catalisadores heterogêneos possuem desvantagem de baixo desempenho por restrições no processo de transferência de fase. Essas limitações impulsionam a pesquisa e o desenvolvimento de novos

sistemas catalíticos capazes de promover alta atividade, fácil recuperação e evitar corrosão dos equipamentos (SUAREZ et al, 2011).

A reação de esterificação ocorre por adição-eliminação sendo catalisada por ácidos. O mecanismo da esterificação encontra-se ilustrado na Figura 1.5.2.

Figura 1.5.2- Mecanismo de esterificação de ácidos graxos em meio ácido.



Fonte: Brito 2012, adaptado BARBOSA, 2015.

Nota-se através da análise da Figura 1.5.2 que os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio da carbonila no grupo carboxílico nos compostos (1) e (2), ativando desse modo o ataque nucleofílico por um álcool no composto (3) formando um intermediário tetraédrico composto (4) e (5). Finalmente a desprotonação deste complexo intermediário resulta no éster no composto (6) (LIU, LOTERO, GOODWIN, 2006).

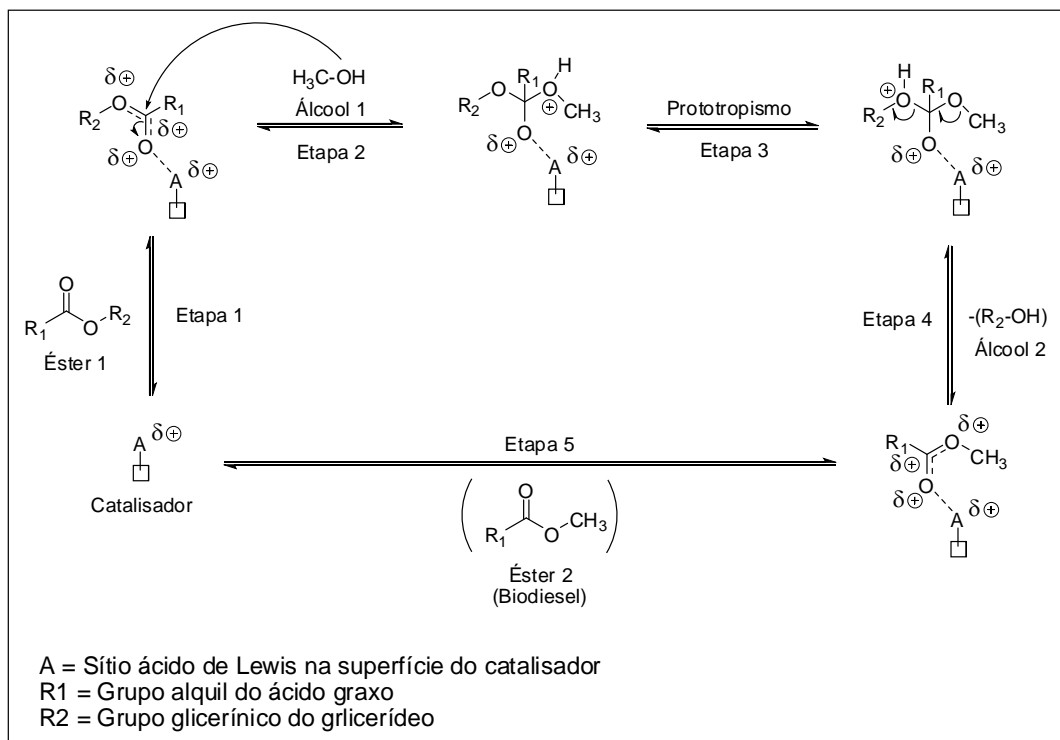
Apesar das vantagens apontadas para a reação de esterificação, há poucos estudos na literatura, quando comparado à reação de transesterificação, principalmente na catálise heterogênea que proporciona recuperação do catalisador, facilidade na etapa de purificação do produto, inibição da corrosão industrial além da otimização das etapas de reuso (SUAREZ et al, 2011).

1.6 - Mecanismo da catálise ácida heterogênea em transesterificação e esterificação.

Na literatura são relatadas algumas limitações quanto ao uso de catalisadores homogêneos, em transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos, no entanto essas problemáticas impulsionam pesquisas no desenvolvimento de sistemas catalíticos

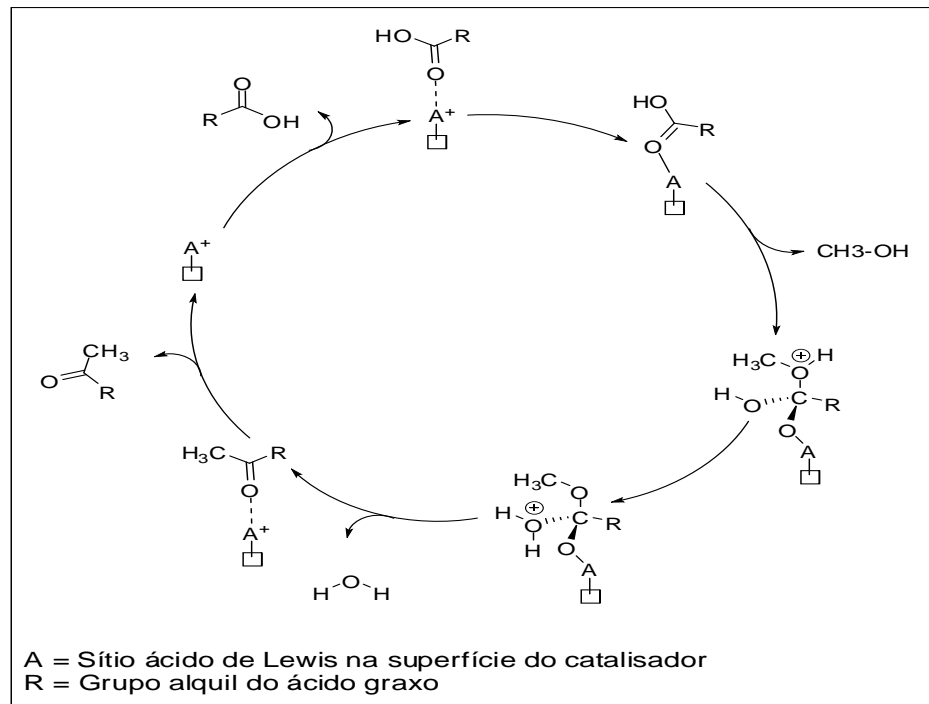
capazes de promover alta atividade, fácil recuperação e evitem a corrosão dos equipamentos (SUAREZ, et al, 2009). O mecanismo da reação de transesterificação e esterificação encontra-se ilustrado nas Figuras 1.6.1 e 1.6.2, respectivamente.

Figura 1.6.1 - Mecanismo de transesterificação ácida heterogênea de triglicerídeos.



Fonte: SHULI, 2009, adaptado BARBOSA, 2015.

Figura 1.6.2 - Mecanismo de esterificação ácida heterogênea de ácidos graxos.



Fonte: CORDEIRO, et al., 2011, adaptado BARBOSA, 2015.

Conforme podemos observar mediante a análise das Figuras 1.6.1 e 1.6.2 a catálise heterogênea ácida de Lewis ocorre por meio das moléculas de ácidos graxos ou TAG são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre o grupo carbonílico do ácido graxo e o íon metálico presente na estrutura do catalisador, promovendo aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, aumentando eletrofilicidade do carbono carbonílico e tornando-se mais susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após o ataque eletrofílico da espécie M^{2+} à carbonila, ocorre formação do complexo de Lewis (1), seguida de ataque nucleofílico do álcool, (2) formando espécies provavelmente de um estado de transição de quatro centros, com eliminação de água na esterificação e eliminação de diglicerídeo em transesterificação (LIU, et al., 2006).

A formação de um monoéster que desorve dos sítios de Lewis e regeneração da espécie M^{2+} que compreendem as etapas (3), (4) e (5) respectivamente. Em transesterificação ainda são formados monoglicerídeo e a glicerina em processo semelhante ao citado anteriormente. Um ponto importante que define êxito na catálise de sistemas heterogêneos é a força ácida de Lewis nos sítios, portanto é necessário estabelecer uma escala de força ácida uma vez que, sítios fortes não são interessantes à luz da catálise, pois a desorção do produto não é favorecida, pois gera uma taxa de reação lenta e apresenta baixa atividade em especial nas reações de transesterificação (LIU, et al., 2006).

Em termos de escala industrial é usado um excesso de álcool, para elevar o rendimento da reação deslocando o equilíbrio e favorecendo a formação do produto, além de permitir uma melhor separação do glicerol formado.

2. MOTIVAÇÃO PARA PESQUISA

Desde meados de 2009 nosso grupo de pesquisa em parceria com o Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG em Campina Grande-Paraíba, tem avaliado o uso de diferentes composições de cerâmicas do tipo espinélio sintetizadas por reação de combustão, nos processos de esterificação e transesterificação para produção de biodiesel utilizando soja e algodão como fontes lipídicas (FEITOSA, et al., 2012; FEITOSA, 2011). Dentre estas cerâmicas espinélio o grupo com comportamento magnéticos, conhecido como ferritas vem ganhando destaque crescente. Os estudos preliminares de aplicação de ferritas na catálise iniciaram-se por volta de 2009 e 2010 com os estudos de Santos, et al, 2009 e Santos et al, 2010 quando avaliou o sistema NiFe_2O_4 sintetizado por reação de combustão em escala de laboratório, foi usado como catalisador seletivo para reação de oxidação de CO. Neste mesmo período Barbosa em 2009 iniciou seus primeiros estudos no uso de sistemas cerâmicos magnéticos para catálise, porém a composição química de seus sistemas ainda não tinha sido definida.

A partir de 2011 a avaliação de sistemas de ferritas sintetizados por reação de combustão usando um reator com resistência espiral tiveram seus primeiros relatos na avaliação do seu uso como catalisadores na catálise para biodiesel reportados pelos trabalhos de Dantas et al, 2012a Dantas et al, 2012c como pioneiros. A partir de 2011, o Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos consolidou a obtenção de produtos à base de ferritas por reação de combustão em grande escala ou escala piloto mediante o desenvolvimento da patente (Costa e Kiminame, 2012), na qual possibilita a síntese destes materiais em bateladas de 10; 100 e 200g por reação.

Assim, com a possibilidade de se desenvolver ferritas em bateladas em escala piloto, por volta de 2012 a 2013 Dantas 2012b, reportou o estudo de sistemas de ferritas mistas de NiZn dopadas com Cu nas reações de transesterificação em condições catalíticas de 20:1 álcool metílico: óleo de soja, com 4% de catalisador em relação à massa de óleo de soja, à 180°C durante 1 hora, para biodiesel. Os resultados mostraram conversões de 82% no sistema dopado com 0,3 mol de Cu. (Dantas, 2012b). Silva et al, 2014 também reportou o uso promissor do sistema misto NiZn em reações de esterificação metílica para biodiesel em condições de síntese de 12:1 álcool metílico: mistura de ácido oleico e óleo de soja comercial, com 2% de catalisador em relação à massa de substrato durante 1 hora à 180°C, tendo conversões de 91% (Silva et al, 2014). Barbosa et al (2012) por sua vez testou alguns sistemas Ni-Zn e Cu-Zn de ferritas em condições catalíticas mais brandas com razão estequiométrica de 4:1 álcool metílico: ácido oleico obtido da hidrólise do óleo de soja, com 1% de catalisador em relação à massa de ácido

oleico, durante 1 hora à 160°C. As ferritas apresentaram atividade catalítica promissora, cerca de 16% e 25% para $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ respectivamente, em 1 hora de reação. (Barbosa, et al, 2012). Esses estudos relatam desempenhos promissores de óxidos obtidos via síntese de combustão para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Baseado nos primeiros estudos reportados acima se verificou a abrangência da utilização de sistemas de ferritas como um importante campo de aplicação na preparação de biodiesel e os resultados alcançados demonstra potencial viabilidade na utilização de ferritas como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel.

Paralelo a estes estudos, alguns pesquisadores iniciaram também por volta de 2001 a utilização de ferritas em catalise para biodiesel. Porém deve-se enfatizar que o método de síntese e a composição dos sistemas avaliados são diferenciados do proposto nesta pesquisa. Entre estes pesquisadores podemos citar estudos de Fang et al, 2014, que sintetizaram catalisadores à base de CaFe_2O_4 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ preparado por co-precipitação seguido de calcinação. Ambos os catalisadores foram utilizados para a transesterificação catalítica de soja e do óleo *Jatropha* onde obtiveram conversões de 85,4% e 83,5% respectivamente, com condições de síntese de 15:1 álcool metílico: óleo, com 4% de catalisador, durante 30 minutos à 100°C. Foi avaliada ainda reações de reuso que atingiu rendimento cerca de 78% em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Sankaranarayanan et al., 2013, relatam sobre o efeito das propriedades catalíticas relacionadas ao tipo de espinélio de diversos óxidos mistos em transesterificação de óleos vegetais, onde as condições de síntese testadas foram 20 g de óleo; em diferentes tempos reacionais (2-10 h) com variação de temperaturas de 120 à 180 °C, usando 1 g de catalisador. Os resultados apontam uma ordem de atividade para os diferentes tipos de espinélios de: $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnCo}_2\text{O}_4 > \text{CuAl}_2\text{O}_4 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoAl}_2\text{O}_4$, onde os óxidos contendo metal zinco apresentam-se mais ativos que os demais.

Veiga et al, 2014, realizou testes catalíticos com sistema a base de Al-Zn, frente reação de transesterificação do óleo de soja usando álcool metílico como agente de alcóolise, de forma que as melhores condições foram temperatura de aproximadamente 182,5°C, razão molar álcool / óleo de 45:1, usando 5 %, de catalisador, que resultou num rendimento de 86% em biodiesel sem grande lixiviação do catalisador.

Estudos de Alves et al, 2012, mostram a transesterificação do óleo residual catalisada por aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) sintetizado via reação de combustão. As condições de síntese foram 40:1 álcool : óleo, com quantidade de catalisador que variou de 1 até 10%, em relação à massa de óleo, num tempo reacional de 1 à 2 horas com temperatura inicial de 60 à 200°C,

obtendo rendimentos superior a 95% tanto para a rota metflica quanto a etflica. Além disso, o mesmo catalisador foi utilizado durante três ciclos de reação, sem perda significativa de rendimento de biodiesel.

Neste contexto, a motivação dos grupos para esta proposta é o desenvolvimento de novos sistemas de cerâmicas magnéticas ($\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} e Co^{2+}) sintetizadas por reação de combustão usando para síntese um reator em bateladas para produção de 10g de produto/reação, para avaliar a atividade catalítica frente a reações de transesterificação e esterificação em condições reacionais brandas, ou seja, o mais próximo das condições utilizadas industrialmente, enfatizando a importância da catálise na indústria de oleoquímica em especial na produção de biodiesel.

Deve-se ressaltar também que sistemas mistos de ferritas NiZn já tem estudos preliminares na literatura, mais os demais sistemas propostos nesse trabalho são a priori inéditos tanto na forma como sintetizados como na sua avaliação como catalisadores para reações de transesterificação e esterificação para biodiesel. O que configura esta proposta como inovadora dentro do contexto de catalise para biodiesel.

Desse modo apresentamos nesta pesquisa resultados obtidos sobre a caracterização dos sistemas de ferritas pura e mistas de fórmula molecular NiFe_2O_4 , $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, chamadas a partir de então de FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo respectivamente e resultados de testes catalíticos em transesterificação e esterificação, usando reator em batelada com agitação magnética. Em seguida foi avaliada a cinética de reação desses catalisadores em transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oléico comercial, empregando reator em semi contínuo com agitação mecânica.

A contribuição científica desse trabalho foi gerar bases para desenvolvimento de um material magnético com potencial de catalisar heterogeneamente reações de transesterificação e esterificação, através de um processo no qual o produto final seja facilmente recuperado devido a suas propriedades magnéticas (são fortemente atraídos pelo imã permanente, o que facilita o processo de recuperação do catalisador no meio reacional) e purificado. Este sem via de dúvidas é um grande atrativo destes sistemas cerâmicos magnéticos.

As cerâmicas magnéticas avaliadas nesta pesquisa foram sintetizadas por reação de combustão (ver anexo 1) pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC/UFCG) segundo metodologia proposta em Dantas 2012b. As caracterizações morfológicas, texturais e térmicas foram realizadas pelo Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos (GSMaC) e pelo Grupo de Catalise e Reatividade Química (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Os testes catalíticos e as técnicas analíticas foram realizados no grupo GCaR. Os testes magnéticos foram realizados pelo Grupo de Física da USP pela parceria estabelecida entre o prof. Daniel Reinaldo Cornejo (USP) e a Prof^a. Ana Cristina F. M. Costa (UFCG).

3 OBJETIVOS

GERAL

Caracterizar cerâmicas magnéticas (ferritas) e conduzir uma investigação exploratória, como catalisadores, na síntese de ésteres alquílicos de ácidos graxos por transesterificação e esterificação.

ESPECÍFICOS (METAS)

- Caracterizar cerâmicas magnéticas FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo quanto a estrutura, morfologia, propriedades térmicas e magnéticas.
- Realizar testes catalíticos em reações de transesterificação e esterificação, em reator de batelada com agitação magnética e em reator semi contínuo com agitação mecânica.
- Determinar o rendimento percentual em FAMEs (ésteres metílicos de ácidos graxos) por cromatografia gasosa para transesterificação e por titulação ácido-base para esterificação.

4. METODOLOGIA

4.1 Considerações Iniciais

A metodologia de síntese das cerâmicas magnéticas utilizadas nesse estudo encontra-se disponível no anexo 1. As cerâmicas foram caracterizadas por diversas técnicas como, difração de raios-X, análise química por energia dispersiva (EDX), espectroscopia Raman, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise térmica TGA/DTA, fissirssorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas magnéticas pela determinação da curva de histerese magnetização (M) em função do campo aplicado (H)

O potencial em catálise heterogênea para obtenção de biodiesel foi avaliado por testes realizados por reação de esterificação e transesterificação metílica.

4.2 Materiais

As cerâmicas magnéticas analisadas e testadas nesse trabalho foram sintetizadas por reação de combustão em escala semi-piloto por bateladas de 10g de cada reação no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG seguindo a metodologia proposta por Dantas 2012b A descrição do processo de obtenção assim como os reagentes químicos encontra-se no ANEXO I. A Tabela 4. 2.1 descreve as composições químicas e simbologia das cerâmicas magnéticas utilizadas nesta pesquisa.

Tabela 4.2.1: Composições e simbologia usadas para as cerâmicas magnéticas.

Composições Químicas	Simbologia
NiFe_2O_4	FNi
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	FNiZn
$\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	FNiCu
$\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	FNiCo

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Os reagentes e solventes utilizados foram de grau P.A. onde o grau de pureza e origem encontram-se listados na Tabela 4.2.2. Os solventes como álcool metílico e álcool etílico foram secos com sulfato de magnético.

O óleo de soja e o ácido oleico foram usados conforme adquirido. A metodologia de hidrólise do óleo de soja, realizada para obtenção do ácido graxo, está disponível no anexo 2.

Tabela 4.2.2 - Reagentes e solventes utilizados: pureza e origem.

Reagentes e Solventes	Pureza
Metanol	> 99,5 %
Etanol	99,5 %
Óleo de soja	Refinado
Ácido oleico	Refinado
Éter Etílico	99,5%
Sulfato de magnésio anidro	98 %

Fonte: Autora desta tese 2015.

4.3 Caracterização

4.3.1. Difração de raios-X

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K).

A cristalinidade das cerâmicas magnéticas obtidas foi determinada por meio da razão entre a área integrada dos picos de difração da porção cristalina e a área integrada da fração amorfa, usando o software *Crystallinity* fornecido pelo fabricante do difratômetro.

A análise do tamanho de cristalito D_{hkl} para cada conjunto da família de planos $\{hkl\}$ foi realizada pelo uso da equação de Scherrer (KUNGLER et al., 1962)

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3.1)$$

em que:

D - diâmetro médio das partículas

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu K = 1,5406)

(θ) - ângulo de difração

$\beta(2\theta)$ - largura na metade da altura do pico de difração.

O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.3.2 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX- 720, da marca SHIMADZU. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Sistem In Via Raman utilizando laser RL 633 Renishaw Class 3B HeNe, Graffting de 1800 l/mm, modo Extendido, com potência do laser de 5%, tempo de exposição de 10 segundos e 6 acumulações, registrado na região entre 200 e 800 cm^{-1} à temperatura ambiente. Este ensaio foi realizado no Laboratório do GCaR da UFAL.

4.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo 660-IR da marca VARIAN, usando o método de transmissão com porta amostra da Pike e KBr como agente dispersante. Este ensaio foi realizado no Laboratório do GCaR da UFAL.

4.3.5 Análise de Fisissorção

A área superficial específica foi determinada pelo método de BET, baseado nos dados da isoterma de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30. O diâmetro e a distribuição de poros foram mensurados pelo método de BJH e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95. Pela técnica de fisissorção também foi calculado o tamanho médio da partícula por meio da equação proposta por Reed (1938), que considera a partícula esférica e sem rugosidade (Equação 4.3.5),

$$D_{BET} = \frac{6}{M \cdot S_{BET}} \quad (4.3.5)$$

onde, D_{BET} = diâmetro esférico equivalente (nm); D = Massa específica (g/cm^3); S_{BET} = área superficial (m^2/g).

A massa específica utilizada como referência para os cálculos do tamanho de partícula foi de $5,373 \text{ g}/\text{cm}^3$ da amostra FNi obtida na ficha cristalografica JCPDF 86-2267. A massa

específica usada para as demais amostras (FNiZn, FNiCu e FNiCo) foi 5,361 g/cm³ obtida também da ficha cristalográfica JCPDF 08-0278.

Os parâmetros foram determinados a partir das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas através do instrumento da marca Nova 2200e onde as amostras foram previamente ativadas à 200°C sob vácuo durante 3 horas, em seguida foram submetidos às análises de adsorção/dessorção física de N₂ à -196°C. Este ensaio foi realizado no Laboratório do GCaR da UFAL.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise foram realizada com a dispersão das amostras na forma de pó em acetona e posteriormente depositada na superfície de um porta-amostra polido, após a deposição foi recoberta com uma película de ouro. Para a análise das amostras sinterizadas foi feito polimento, seguido de ataque térmico na temperatura 1000°C abaixo da temperatura de sinterização, para revelar os contornos dos grãos. Estas análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Philips, modelo XL30 FEG, realizado por alunos do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG

4.3.7 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica das amostras foram obtidas por meio de curvas termogravimétricas, obtidas em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-60, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50 mL.min⁻¹ e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente até 1000°C. O ensaio e tratamento de dados foi realizado no Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.3.8 Caracterização magnética

Os dados extraídos do magnetômetro de amostra vibrante (VSM) estão em momento magnético total em unidades eletromagnéticas (meu/g) e campo magnético em Oersted (Oe). As caracterizações magnéticas das amostras como parâmetros de coercividade (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_r), foram obtidos a partir do *loop* das histereses, observando-se o comportamento das curvas próximo da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram determinadas pela área da curva *M_s x H*. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um *fitting* dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha/H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do *fitting* e H é o campo aplicado.

O ciclo de histerese magnética (curva de magnetização) foi obtido mediante o emprego de um VSM modelo EG&G PAR 4300. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com campo máximo aplicado de 20 kOe. A taxa de varredura do campo foi de 33 Oe.s⁻¹. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Física da USP mediante a parceria com a UFCG.

4.4 - Reação de transesterificação e esterificação

As reações de transesterificação e esterificação foram realizadas em dois tipos de reatores.

i) Reator com agitação magnética

Os testes preliminares em batelada com agitação magnética foram realizados em reator de aço inox de 200 mL sendo acoplado a um manômetro e composto de um duto para entrada do termopar, conforme encontra-se ilustrado na Figura 4.4.1.

Figura 4.4.1- Reator de aço inox acoplado a chapa aquecedora, um manômetro e termopar.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

ii) Reator com agitação mecânica

A cinética da reação foi investigada fazendo uso do reator Parr 4848, com capacidade de 100mL, conforme ilustrado na Figura 4.4.2.

Figura 4.4.2 - Reator Parr 4848.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

As reações de transesterificação em reator com agitação magnética, foram realizadas usando álcool metílico como agente de alcóolise, com razão molar de álcool:ácido graxo de 6:1 e 1% em massa de catalisador em relação à massa do óleo de soja. Para os testes de esterificação foram usadas razões molares de álcool metílico:ácido graxo de 400:100 com 1% em massa de catalisador em relação à massa do ácido graxo. Para avaliar o comportamento autocatalítico da esterificação foram usadas iguais proporções de substrato e metanol da reação catalítica. Os testes reacionais tanto em transesterificação quanto em esterificação foram efetuados à 160°C com variação de tempo reacional de 1 à 4 horas.

Antes de iniciar a reação foi realizado um teste de vazamento num recipiente contendo água utilizando ar-sintético sob pressão de 5 MPa. Após o teste de vazamento abriu-se a válvula para eliminação do gás, e foi adicionado metanol no reservatório de solvente localizado na parte superior do reator, este foi acoplado a uma chapa aquecedora modelo IKA e após atingir temperatura reacional de 160°C, a agitação magnética foi acionada dando início a reação.

Depois de atingido o tempo reacional proposto, a mistura obtida foi transferida para um funil de decantação, para separação do éster formado da glicerina. A mistura foi lavada três vezes com salmoura e/ou água e posteriormente centrifugado por 5 minutos com 2500 rpm. Após ser lavada e centrifugada a fase orgânica foi transferida para um frasco adequado, adicionou-se o sulfato de magnésio anidro como agente dessecante e centrifugou apenas uma

vez. A fase orgânica foi conservada em *freezer*. Os testes em transesterificação realizados no reator com magitação mecânica Modelo Parr 4848, seguiu a mesma razão estequiométrica, contudo, todos os reagentes (óleo/ ácido oleico, álcool metílico e catalisador) foram misturados no copo de aço inoxidável do reator. O estudo cinético foi monitorado a partir de 15 minutos até 8 horas de síntese.

Para os testes catalíticos em esterificação foi realizado o mesmo procedimento relatado para a transesterificação, com exceção do substrato, onde foi utilizado ácido oleico comercial em substituição ao produto de hidrólise do óleo de soja, além do processo de lavagem. A razão estequiométrica álcool metílico:ácido graxo ou ácido oleico foi de 4:1 com 1% de catalisador em relação à massa do substrato.

4.5 Conversão em FAMES

Os ésteres metílicos, obtidos por transesterificação do óleo de soja, foram caracterizados por cromatografia a gás e os produtos de esterificação foram quantificados por titulação ácido-base.

4.5.1 Análise cromatográfica

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia a gás usando um instrumento VARIAN CP – 3800 equipado com sistema de injeção capilar operando a 240 °C, razão de *split* de 80:1, volume de amostra de 1,0 µL com detector de ionização de chama (FID) operando à 250°C. A coluna capilar usada foi apolar VF-1ms (Factor Four), com comprimento de 2,2 m, diâmetro interno de 0,25 mm, filme com 0,25 µm de espessura e gás hidrogênio de alta pureza (99,95 % LINDE), como gás de arraste. A programação de temperatura foi: temperatura inicial de 50°C (1 min); aquecimento de 50°C à 180 °C, a uma taxa de 15°C/min; aquecimento de 180 °C à 230°C, a uma taxa de 7°C/min; aquecimento de 230°C à 340°C, a uma taxa de 30°C/min. O tempo total de análise foi cerca de 21 minutos.

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, utilizada para quantificar a ésteres metílicos empregando a técnica de cromatografia gasosa foi utilizado trioctanoato de glicerila como padrão interno. Para adição do padrão interno trioctanoato de glicerila prepararam-se uma solução com concentração igual a 0,10g de trioctanoato de glicerila por mL de solução, usando hexano como solvente.

Em seguida cerca de 0,15 g dos produtos obtidos na transesterificação, foram pesados em um recipiente e acrescentados cerca de 1 mL de solução de trioctanoato de glicerila

(0,10g/mL). Alíquotas de 1 µL dessa solução foram injetadas no cromatógrafo. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) foram quantificados conforme equação (4.5.1).

$$\% \text{ FAMEs} = \frac{m \text{ tricaprilina} \times AB \times f}{A \text{ tricaprilina} \times ms} \quad (4.5.1)$$

Onde:

m tricaprilina = massa de padrão interno

AB = área dos picos dos FAMEs

f tricaprilina = fator de resposta

A tricaprilina = área do padrão interno

ms = massa de amostra

4.5.2 Titulação ácido-base

A conversão das reações de esterificação foi medida pela diminuição do índice de acidez dos produtos em relação ao índice de acidez da mistura inicial de ácidos graxos de acordo com a especificação AOCS Cd3d63. Para titulação ácido-base, foi utilizada solução de KOH 0,1 mol/L como solução titulante.

Inicialmente foi pesado 0,5 g do produto de esterificação em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionou-se 10 mL da solução éter/álcool 2:1(v/v) e três gotas de indicador fenoftaleína. Por fim, foi adicionado a esta solução, sob agitação magnética, a solução de KOH 0,1 mol/L com o auxílio de uma bureta de 25 mL até o ponto de viragem (rosa claro). Os resultados de reconversão foram calculados conforme a equação (4.5.2):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{Valor da Acidez Inicial} - \text{Valor da Acidez Final}}{\text{Valor da Acidez Inicial}} \times 100\% \quad (4.5.2)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Considerações iniciais

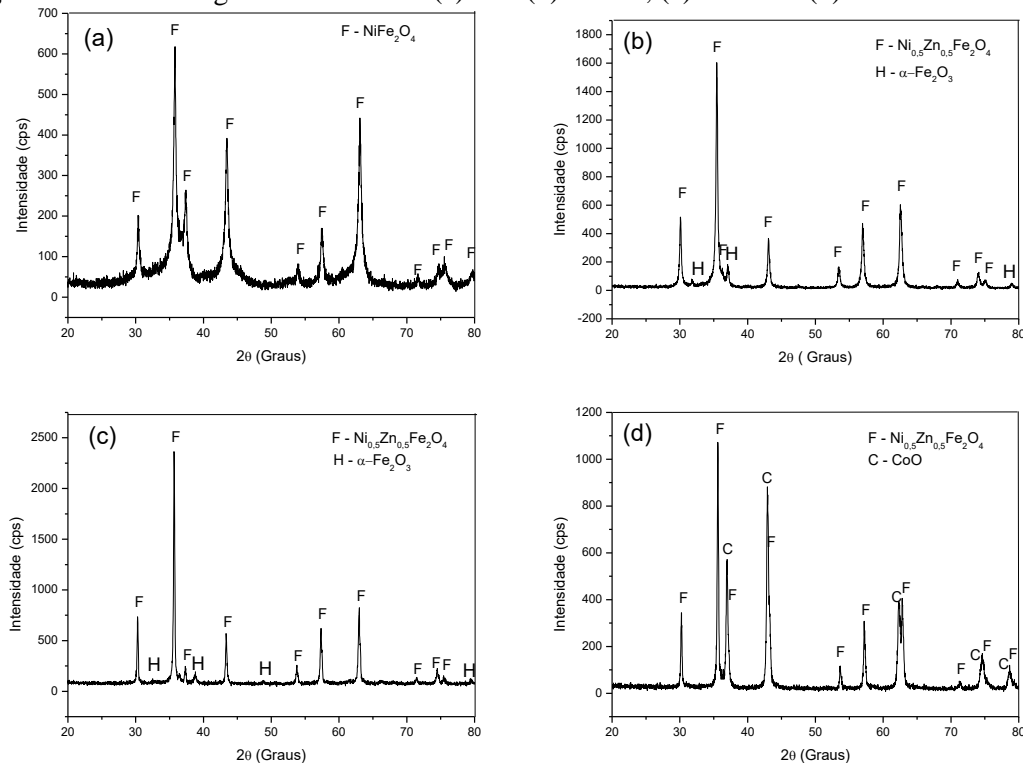
Como especificado nos objetivos, tem-se como propósito inicial determinar a caracterização morfológica, textural, térmica e magnética das amostras cerâmicas FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo em seguida realizar testes em transesterificação e esterificação para avaliar o potencial para a produção de biodiesel.

5.2 Caracterização

5.2.1 Difração de raios-X

As curvas de difração de raios-X encontram-se apresentadas na Figura 5.2.1 (a), (b), (c), e (d) para as cerâmicas magnéticas FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo respectivamente.

Figura 5.2.1- Difratoograma de raios-X: (a) FNi (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.



Fonte: Autora desta tese, 2015

A análise dos difratogramas apresentado pela Figura 5.2.1a, revela presença da fase cristalina única da ferrita NiFe_2O_4 característico de espinélio inverso identificada pela ficha cristalográfica padrão JCPDF 86-2267. Observa-se mediante o difratograma que o mesmo apresenta uma considerável largura basal nos picos de difração, isto é um indicativo da

característica manométrica deste material. Estas mesmas observações foram reortadas por Dantas et al, 2012a e Santos et al, 2009 quando estudaram a síntese desta ferrita pelos métodos de reação de combustão visando o uso como catalisador na transesterificação e esterificação do óleo de algodão e na reação de oxidação seletiva do monóxido de carbono oxidação de CO, respectivamente.

Mediante o gráfico mostrado no difratograma da Figura 5.2.1b, temos a identificação da formação da fase da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, identificada de acordo com a ficha padrão JCPDF 52-0278 com traços da segunda fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 89-8104. Esta mesma característica também foi relatada por Vieira et al, 2014 quando avaliou a produção desta ferrita por reação de combustão em diversas escala de bateladas diferenciadas para uso como dispositivos magnéticos moles e por Dantas et al 2014 quando a síntese desta ferrita também por reação de combustão e avaliou o desempenho em reações de transesterificação metilíca do óleo de soja.

Mediante a Figura 5.2.1c temos a identificação da fase majoritária da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, confirmada pela ficha padrão JCPDF 52-0278 da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, visto no banco de dados não dispor de ficha padrão para este espinélio com esta estequiometria. Traços da segunda fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) foi identificada pela ficha cristalográfica JCPDS 89-8104. Estes resultados estão em concordância com os dados reportados por Zaki 2012, quando estudou a síntese pelo método de combustão de nanocristais de cerâmicas do tipo Ni-Cu, de fórmula geral $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (onde x variou de 0,0, 0,2, 0,4 e 0,6). Os autores confirmaram a presença do espinélio em todas as composições e dopagem com razão estequiométrica de $x = 0,4$ mol observou presença da segunda fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

No difratograma da Figura 5.2.1d, para a cerâmica $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ observamos a presença bem definida de duas fases, sendo a fase majoritária a ferrita em estudo identificada pela ficha padrão JCPDF 52-0278 da $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, também com natureza de espinélio inverso ie a segunda fase do CoO identificada pela ficha padrão JCPDF 75-0418.

A Tabela 5.2.1 mostra os resultados do percentual de cristalinidade e tamanho de cristalito para o pico principal 311 calculado a partir dos dados de difração de raios-X para as amostras em estudo.

Tabela 5.2.1 - Cristalinidade e tamanho de cristalito para o pico de maior intensidade obtido a partir dos dados de difração de raios-X das amostras de ferritas.

Composição	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (311) (nm)
FNi	46	20
FNiZn	60	26
FNiCu	82	71
FNiCo	72	93

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Observa-se que a ferrita NiFe_2O_4 apresenta maior alargamento dos picos, mostrando assim, uma característica do tamanho dos cristais em escala nanométrica inferior as demais ferritas. Pode-se observar que todos os picos apresentam-se com elevada intensidade e considerável largura basal das linhas das reflexões observadas, indicando cristalinidade do material com formação de nanopartículas.

A dopagem com íons Zn, Cu e Co em especial, promoveram diminuição da largura basal, acarretando em materiais com escala nanométrica maior que a cerâmica magnética FNi e FNiZn. Observa-se ainda que o *background* (ruídos) na ferrita de NiFe_2O_4 foi intenso, por consequência do elevado teor de ferro (em torno de 70%), causando grande interferência com a radiação do cobre utilizada. Isso pode influenciar na determinação precisa de parâmetros como cristalinidade e tamanho de cristalito.

Comparando o tamanho de cristalito das amostras entre si, relativo ao pico principal, verificamos que a amostra FNi quando dopada com os íons Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} apresentaram tamanho de cristalito superior a ferrita pura, com aumento máximo de 36% para a ferrita dopada com Cu. Como esse parâmetro foi calculado através do programa computacional Cristalito, devemos considerar um erro de até 15% e assim um aumento de 21%, que em consequência promoveu alteração na estrutura da cerâmica magnética em questão. De uma forma geral estes valores estão em concordância com os valores determinados por outros pesquisadores (13 à 51 nm para o sistema NiFe_2O_4 ; 57- 64 nm para o sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ onde x variou de 0,0, 0,2, 0,4 e 0,6) quando estudaram estes sistemas em estequiometria idêntica ou similar. (Jacob e Khadar 2010; Zaki 2012 e Shobana et al, 2007).

5.2.2 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX).

Para a avaliação dos dados de EDX se faz necessário o conhecimento dos valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol das cerâmicas magnéticas em estudo. A Tabela 5.2.2 expressa esses valores, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas amostras das cerâmicas magnéticas. Os cálculos teóricos referentes aos percentuais de cada óxido presente, está especificado no Apêndice 1.

Tabela 5.2.2 - Percentual teórico e experimental dos óxidos presentes, determinado por fluorescência de raios-X (EDX).

Amostras	Fe ₂ O ₃ (%)	NiO (%)	ZnO (%)	CuO (%)	Co ₂ O ₃ (%)
FNi	67,20	32,70	-	-	-
Teórico	68,13	31,86	-	-	-
NiZn	65,18	17,99	15,52	-	-
Teórico	67,17	15,71	17,11	-	-
FNiCu	74,28	11,77	-	13,64	-
Teórico	67,50	15,77	-	16,80	-
FNiCo	70,90	14,05	-	-	14,77
Teórico	68,10	15,80	-	-	15,90

Fonte: Autora desta tese, 2015

De forma geral, frente aos resultados detectados mediante a análise de EDX para as amostras expressas na Tabela 1, notou-se que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados.

Com base numa análise mais detalhada dos valores para cada óxido, não foi observada variação significativa da quantidade de NiO em nenhuma composição das amostras analisadas.

Com relação ao ZnO observou-se uma redução de aproximadamente 9,3% na amostra FNiZn, houve uma pequena diferença entre os valores teóricos calculados e o experimental, este comportamento também foi observado por Azadmanjiri (2008) quando estudou a composição elementar da ferrita Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ variando a concentração de Zn e Vieira (2009), observou este mesmo comportamento quando estudou amostras de ferrita Ni-Zn sintetizadas

por reação de combustão com uréia e glicina como combustível, e usando energia de micro-ondas como fonte de aquecimento.

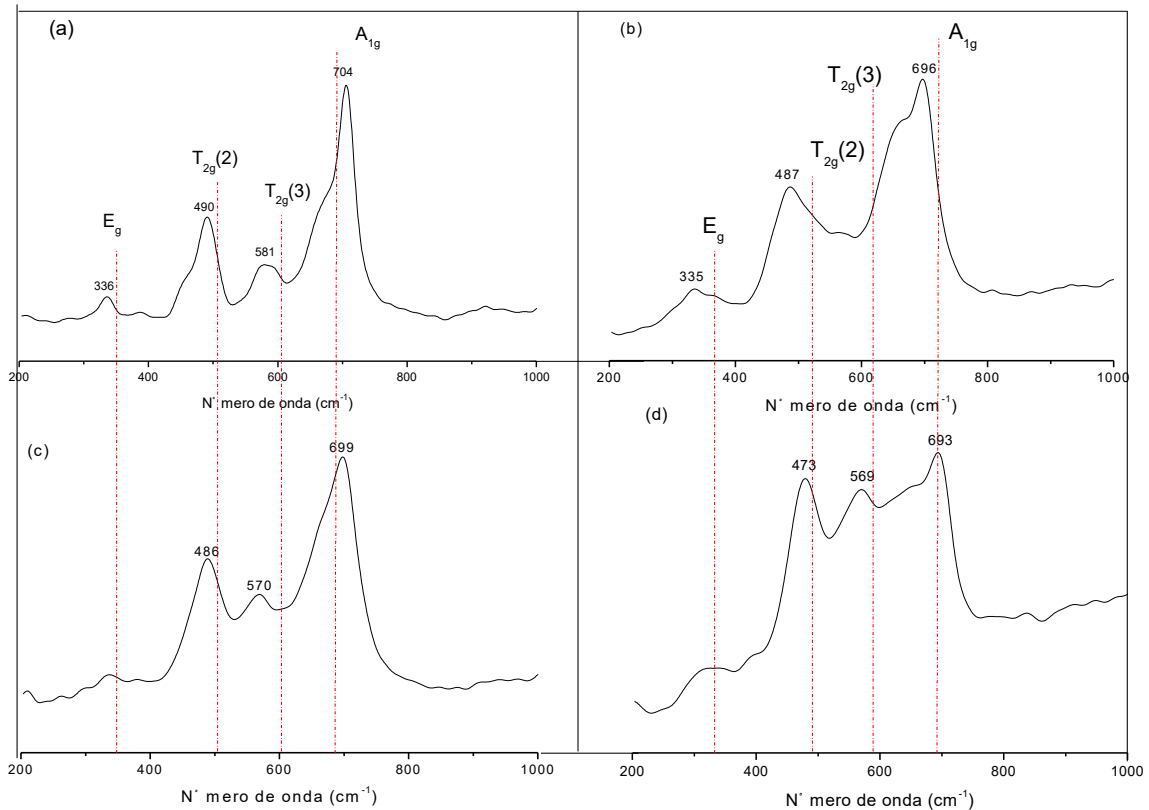
O CuO presente na amostra FNiCu também mostrou uma redução de 3,16% quando comparado ao teórico, esse mesmo comportamento também foi observado por Dantas, 2012b.

Com relação às quantidades de Fe_2O_3 , foi observada uma significativa variação nas composições das amostras analisadas, em média houve um aumento de aproximadamente 4,5 e 1,3% em relação aos seus valores teóricos para as amostras NiZn e FeNi, respectivamente, visto que o ferro possui alto ponto de fusão (1535°C), possivelmente bem superior as temperaturas de combustão alcançadas nesse trabalho. Então a diferença observada é atribuída ao balanço de massa estequiométrico feito entre os teores de óxidos presentes na amostra, a própria análise faz um ajuste no balanço de massa e altera a quantidade dos outros óxidos, então as quantidades de Fe_2O_3 e CoO são balanceadas para atingir o total de 100%.

5.2.3. Espectroscopia Raman

A investigação relacionada às vibrações dos cristais em espectros Raman é de interesse significativo, do ponto de vista da desordem dos cátions ou interações entre íons em diferentes locais. Segundo Sathe *et al.* 2011, a classe das cerâmicas magnéticas pertencentes ao grupo espacial O^7h (Fd-3m), com características de sistemas cúbicos, possui quatro modos ativos no infravermelho e cinco modos ativos no Raman, estes são nomeadamente $A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. Na Figura 5.2.3 se encontra ilustrado os espectros Raman para as cerâmicas magnéticas analisadas nesse estudo. Pode-se observar que todas as bandas no espectro confirmam a presença do espinélio inverso, essas informações estão em consonância com os dados demonstrados pela análise de DRX ilustrado na Figura 5.2.1.

Figura 5.2.3 - Espectro Raman: (a) FNi, (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

A análise do espectro Raman da amostra FNi da Figura 5.2.3(a) revela os picos em 336 cm^{-1} e 490 cm^{-1} que são atribuídos às vibrações em sítios octaédricos enquanto os picos em 581 cm^{-1} e 704 cm^{-1} correspondem às vibrações nos sítios tetraédricos, o que está em consonância com estudos de Sivakumar, et al, 2012a. O pico intenso em 704 cm^{-1} , relatado como o pico característico de NiFe_2O_4 também foi observado por Belo et al., 1988.

Mediante a Figura 5.2.3(b) tem-se o espectro de Raman da ferrita Ni-Zn, observam-se os picos em 335 cm^{-1} , 487 cm^{-1} que correspondem a vibrações em sítios octaédricos e 696 cm^{-1} a vibrações nos sítios tetraédricos. Estes mesmos picos entre $490\text{-}705\text{ cm}^{-1}$ foram observados por Akhtar et al., 2011 quando sintetizaram cerâmicas do tipo Ni-Zn via método sol-gel. Segundo Varshney, Verma, 2013; Tang et al., 2011 o aumento da altura dos picos Raman, geralmente indica o crescimento de cristal.

Para o espectro da Figura 5.2.3(c) observa-se em 486 cm^{-1} e 570 cm^{-1} vibrações referentes aos sítios tetraédricos das vibrações Fe-O e o pico em 699 cm^{-1} aos sítios octaédricos das vibrações Ni-O, Cu-O e Fe-O. Srivastava et al., 2010, quando sintetizaram nanocompósitos

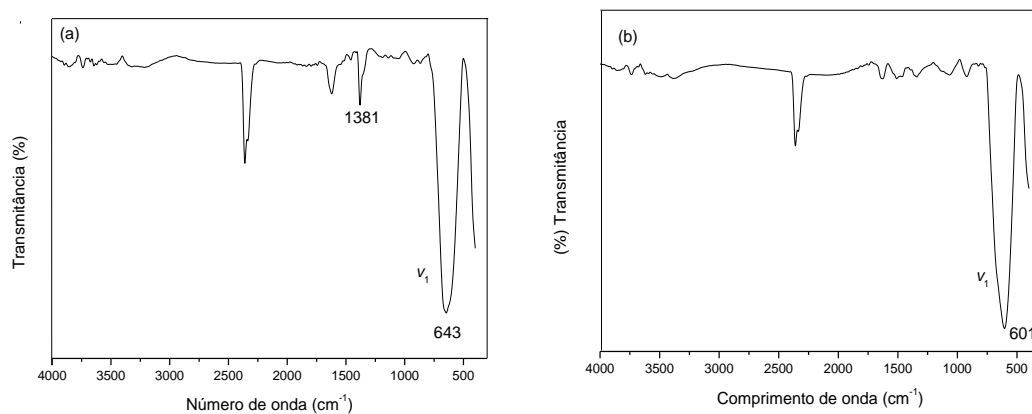
de Cu-Ni-Fe observaram vibrações devido principalmente aos grupos octaédricos, entre 500 e 700 cm^{-1} , resultados estes que estão em consonância com os reportados para a amostra FNiCu.

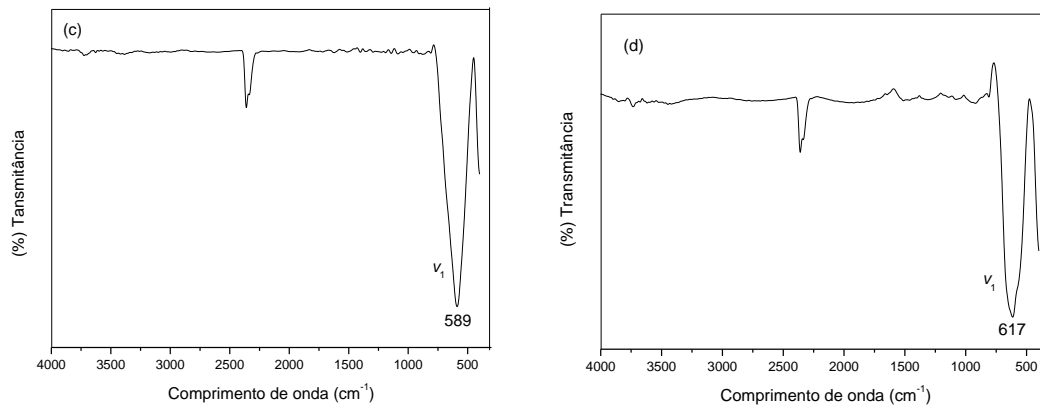
O espectro da Figura 5.2.3(d), para amostra FNiCo revela picos em 478 cm^{-1} , 569 cm^{-1} que são referentes aos modos de vibração tetraédricos e o pico em 693 cm^{-1} refere-se às vibrações de sítios octaédricos. As bandas observadas em 455 e 674 cm^{-1} são atribuídas à formação do monóxido de cobalto. Li et al, 2012; Gwag, Sohn, 2012 reportaram estas mesmas bandas quando avaliaram nanocompósitos $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ /grafeno foram sintetizados através de um método solvotérmico. Xiong et al, 2012 também reportaram picos em cerca de 480 cm^{-1} correspondentes às vibrações de íons como Fe-O em sítios octaédricos e as bandas em 640 e 680 cm^{-1} representam as vibrações de alongamento de íons Fe-O no sítio tetraédrico.

5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características das ferritas em estudo. Assim, a presença de bandas vibracionais, localizadas numa determinada região de número de onda, indica o tipo de grupos funcionais e/ou vibrações entre os átomos presentes na estrutura da molécula. A Figura 5.2.4 ilustra o espectro de infravermelho para as cerâmicas magnéticas em estudo.

Figura 5.2.4- Espectroscopia na região do infravermelho para as composições (a) FNi, (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.





Fonte: Autora desta tese, 2015.

As bandas observadas no infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. A formação da estrutura espinélio das amostras (cerâmicas) foram posteriormente confirmadas por espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Por meio da análise da Figura 5.2.4(a), (b), (c) e (d) observam-se absorções pouco intensas acerca de 3392 cm^{-1} atribuídas ao modo de vibração de grupos hidroxila, proveniente de adsorção superficial pela umidade do ar atmosférico e/ou devido ao uso do agente dispersante (KBr) utilizado na reparação da amostra que apresenta característica higroscópica. Este mesmo comportamento foi relatado por Srivastava, et al, 2010. Contudo, as principais bandas estão por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondente aos estiramentos ν_1 e ν_2 dos sítios tetraédricos e octaédricos respectivamente, da estrutura cristalina do espinélio inverso. Santos, 2011.

No espectro da Figura 5.2.4(a) nota-se uma banda bastante intensa em torno de 643 cm^{-1} atribuída ao estiramento metal-oxigênio em sítios tetraédricos. A banda de absorção observada em volta de 1381 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação N-O decorrente do nitrato, grupo este presente no produto da reação de combustão.

Os autores Jun Ma et al., 2012 e Sivakumar et al., 2012, observaram alta frequência de banda ν_1 e frequência ν_2 na faixa de $601-549 \text{ cm}^{-1}$ e $450-385 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, que correspondem às vibrações de alongamento intrínsecas do metal-oxigênio (Fe-O) nos sítios tetraédricos e Ni-O, Fe-O nos sítios octaédricos respectivamente na ferrita NiFe_2O_4 . Segundo Khadar e Jacob 2010, esse aspecto pode ser atribuído à variação do tamanho do cristalito, ou seja, a diferença entre as intensidades relativas das bandas ν_1 e ν_2 . Esta alteração na intensidade relativa das bandas pode ainda ser justificado pelas alterações estruturais associados às nanopartículas de NiFe_2O_4 , pois há parte de íons Fe^{3+} coordenados em sítios tetraédricos e

octaédricos aumentando a coordenação de íons ferro, causando uma alteração na intensidade relativa das bandas em ν_1 e ν_2 .

As vibrações de íons na rede cristalina também foram observadas pela análise do espectro da Figura 5.2.4(b) para a amostra FNiZn. Uma banda principal em 600 cm^{-1} (ν_1) foi atribuída a vibrações Fe-O e Zn-O em sítios tetraédricos.

Köseoglu et al., 2009 estudaram a influência do aumento de teor de íons Zn^{2+} , com o deslocamento para comprimento de onda menor. Dessa forma, foi observado deslocamento com variação cerca de 10 cm^{-1} para a ferrita com maior teor de zinco ($\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Como a dopagem realizada com zinco foi apenas 0,5; essa tendência não foi observada em nosso estudo.

Nota-se através do espectro da Figura 5.2.4 (c) para a amostra FNiCu bandas em 589 cm^{-1} (ν_1) que foram atribuídas as vibrações Fe-O em sítios tetraédricos. A banda em torno de 400 cm^{-1} (ν_2) estão relacionadas as vibrações Fe-O, Ni-O e Cu-O em sítios octaédricos respectivamente.

Segundo Moustafa, Salah, Farag, 2012 quando sintetizaram ferritas do tipo $\text{CuMnFe}_2\text{O}_4$ variando o teor de íons Cu^{2+} mostram a presença de três bandas fundamentais como ν_1 ($547\text{-}555\text{ cm}^{-1}$), ν_2 ($373\text{-}380\text{ cm}^{-1}$) e ν_3 ($222\text{-}223\text{ cm}^{-1}$) na faixa espectral esperada para esse tipo de cerâmica magnética. Foi ressaltado ainda, que as banda em ν_1 e ν_2 aumentam sutilmente a faixa espectral ($\pm 8\text{ cm}^{-1}$) com aumento da concentração de íons Cu^{2+} . O ligeiro aumento em ν_1 relacionado com o aumento do Cu^{2+} pode ser não apenas devido à diferença no raio iônico entre Cu^{2+} e Mn^{2+} , mas também devido à diferença de suas massas atômicas.

O espectro da Figura 5.2.4(d) para amostra FNiCo mostra duas bandas de absorção principais em 617 cm^{-1} (ν_1) que foram atribuídas as vibrações Fe-O em sítios tetraédricos. A banda (ν_2) refere-se as vibrações entre os átomos Fe-O, Ni-O e Cu-O em sítios octaédricos respectivamente. Rajendran et al, 2007; Sindhu, et. al., 2006 obtiveram espectro de FTIR com picos característicos do óxido em questão em 582 (ν_1), 394 (ν_2) e 361 cm^{-1} indicando a presença da cerâmica. A formação da ferrita reportado na literatura de Sindhu et al., 2006 apoia a observação feita no presente estudo.

O estudo em FTIR apresenta forte absorção apenas da banda ν_1 , contudo as principais absorções correspondem as bandas ν_1 e ν_2 consideradas típicas de ferritas com espinélio inversos. Em função de uma limitação do equipamento para bandas inferiores a 400 cm^{-1} não foram detectadas claramente. Em todos os espectros o estiramento ν_2 poderia ser melhor visualizado e o estiramento em ν_3 poderia ser observado, acarretando uma limitação do equipamento *in locum*, pois o divisor de feixe ideal para caracterizar essas cerâmicas magnéticas seria o uso de *beam splitter* de iodeto de cézio. Sabe-se que, a presença da banda ν_3 em cerca

de (222-223 cm^{-1}) é quase constante sendo este comportamento observado em vários estudos independente do tipo da cerâmica magnética. MOUSTAFA, et al, 2012; SHEBANOVA, et al, 2003 relatam que esta banda pode ser atribuída à vibração envolvendo Fe-O em complexos octaédricos. A Tabela 5.2.4 apresenta os valores de número de onda obtidos para as cerâmicas magnéticas em estudo.

Tabela 5.2.4 - Absorções em FTIR das ferritas apresentadas nesse estudo.

Cerâmicas	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$
FNi	643
FniZn	601
FniCu	589
FniCo	617

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Através da análise dos dados de infravermelho observados na Tabela 5.2.4 nota-se que não há variação significativa em termos de comprimentos de onda entre as ferritas analisadas nesse estudo.

As investigações acerca de espectros Raman e difratogramas das amostras estão em consonância com a conclusão realizada por espectros de FTIR confirmando formação do espinélio inverso para todas as ferritas analisadas e presença da fase CoO especificamente para a amostra FNiCo.

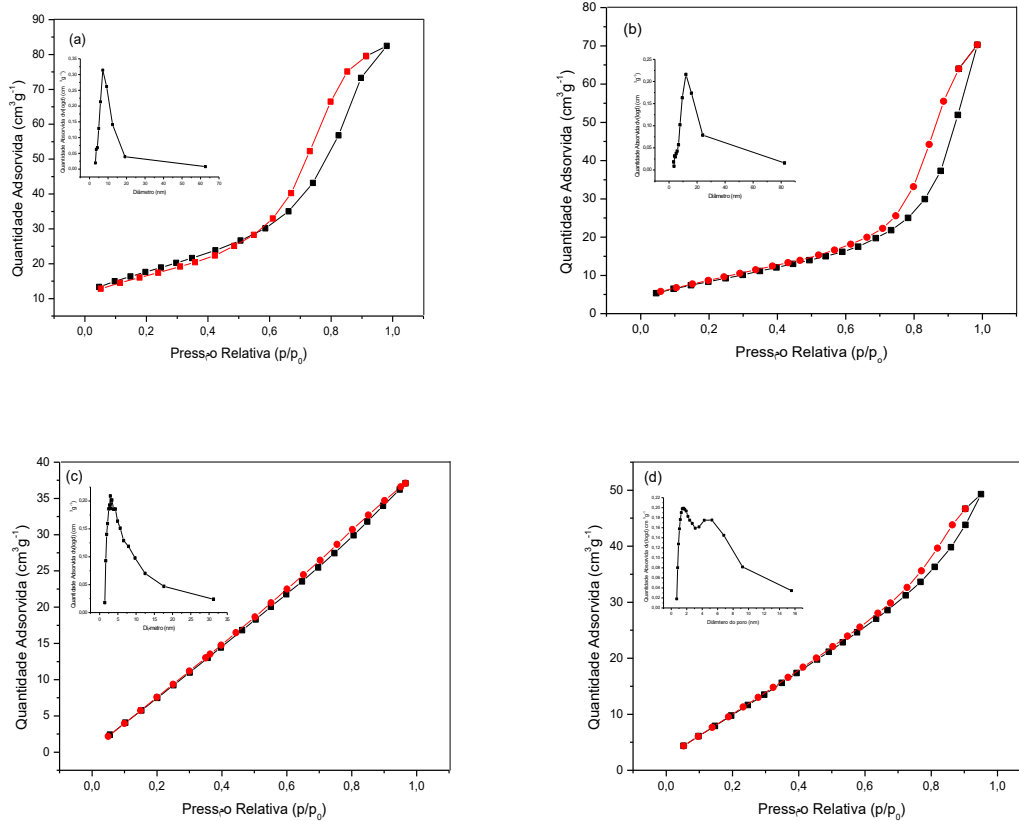
5.2.5 Análises Texturais

Para catálise heterogênea, o conhecimento das propriedades texturais como a natureza porosa é considerada importante para interpretação do potencial catalítico, pois o fenômeno de superfície pode variar em materiais nonométricos. Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial específica, o volume total de poros o diâmetro de poros e sua distribuição. Os resultados da análise de fisissorção são exibidos na Figura 5.2.5 e na Tabela 5.2.5.

Mediante o perfil das isotermas para todas as composições de ferritas, pode-se observar presença de mesoporosos caracterizada por isoterma do tipo II e H3 de acordo com a classificação BDDT/IUPAC, típicos de sólidos com diâmetro de poro entre 2-50 nm formados pela agregação de partículas originando poros em forma de fendas. Apesar da ferrita FNiCu apresentar histerese discreta, a mesma também foi atribuída ao tipo H3. Foi notável que, a

distribuição de tamanho de poro BJH usando ramos de dessorção indica claramente mesoporos centradas principalmente entre 2-19 nm para as ferritas em questão (Veja Tabela 5.2.5.).

Figura 5.2.5 - Análise de Fisissorção para as composições (a) FNi, (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Tabela 5.2.5 - Valores de área específica, volume de poro, diâmetro médio de poro e distribuição de poros para as ferritas investigadas nesse estudo.

Sistema	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Volume Total de Poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poro (nm)	Distribuição do Diâmetro de Poro (nm)
FNi	63,20	0,13	7,16	3-19
FNiZn	32,60	0,11	12,06	3-25
FNiCu	77,10	0,07	2,45	2-12
FNiCo	83,70	0,09	2,34	2-9

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Nota-se pela análise dos dados da Tabela 5.2.5 que, a ferrita dopada com ions Zn^{2+} apresenta diminuição cerca de 50% da área superficial frente à ferrita de níquel pura, fato que pode ser respaldado pela menor temperatura de combustão atingida cerca de $646^{\circ}C$ (reportada no Anexo 1), entretanto, obteve o maior diametro médio de poro, aumentando assim a porosidade interpartícula, No entanto, não houve variação significativa no volume de poros em relação à ferrita de níquel pura.

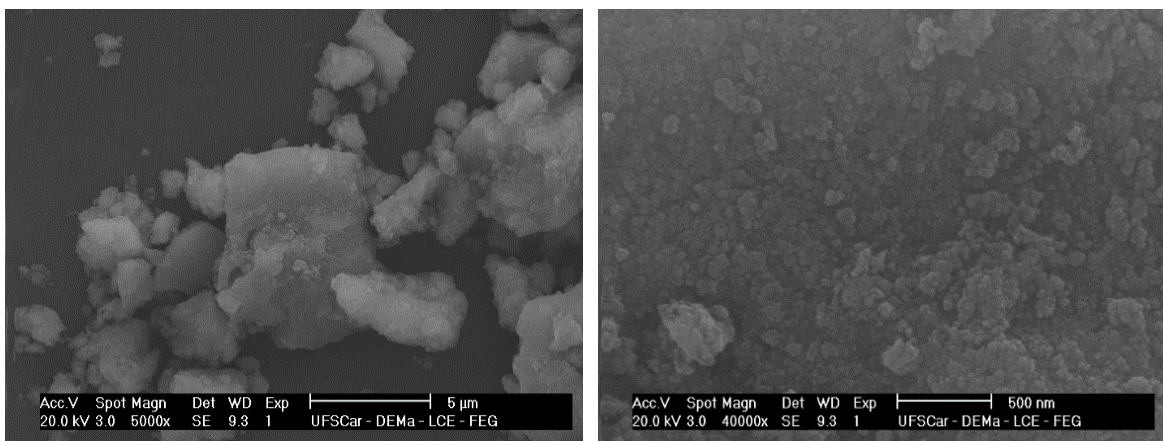
Contudo, a dopagem com íons Cu^{2+} e Co^{2+} promoveu aumento de área superficial de 22% e 32% respectivamente, quando comparada com a cerâmica magnética de níquel pura. Isto pode ser justificado pela maior temperatura atingida durante a combustão cerca de $954^{\circ}C$ (reportada no Anexo 1), para ambas cerâmicas magnéticas FNiCu e FNiCo, comparada à temperatura de combustão alcançada para ferrita de níquel pura e a ferrita dopada com Zn^{2+} . Para essas mesmas composições de cerâmicas houve dimuição considerável do volume do poro e também do diâmetro do poro.

A distribuição de tamanho de poros é um importante parâmetro para o estudo da estrutura porosa, estando relacionada à área total do sólido. As cerâmicas magnéticas sintetizadas via reação de combustão podem apresentar variações significativas quanto à porosidade do material, considerando fatores como o tipo de combustível usado, razão estequiométrica combustível/reagentes, temperatura da chama, forma de aquecimento, tipo e volume do recipiente usado para síntese.

5.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 5.2.6; 5.2.7; 5.2.8 e 5.2.9 ilustram as análises morfológicas para as amostras FNi, FNZn, FNiCu e FNiCo obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 5.2.6 - Análise morfológica para a ferrita de FNi: (a) $5\ \mu m$ e (b) $500\ nm$.



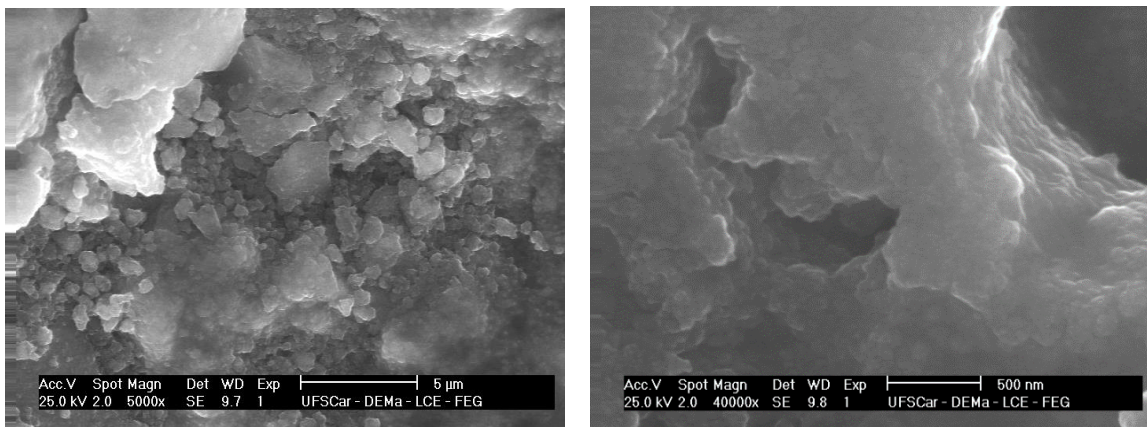
(a)

(b)

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Mediante a Figura 5.2.6(a) verificou-se que a amostra FNi possui morfologia formada pela presença de aglomerados de formato irregular, com aspecto de novelos e distribuição de tamanho larga. Na Figura 5.2.6(b) verifica-se que estes aglomerados são constituídos por partículas finas menores que 100 nm e que as partículas estão unidas por forças fracas (não se observa partículas com formação de empescoçamento, ou seja, não a indicio de pré-sinterização) com porosidade intrapartícula.

Figura 5.2.7 - Análise morfológica para a ferrita de FNZn: (a) 5 μm e (b) 500 nm.



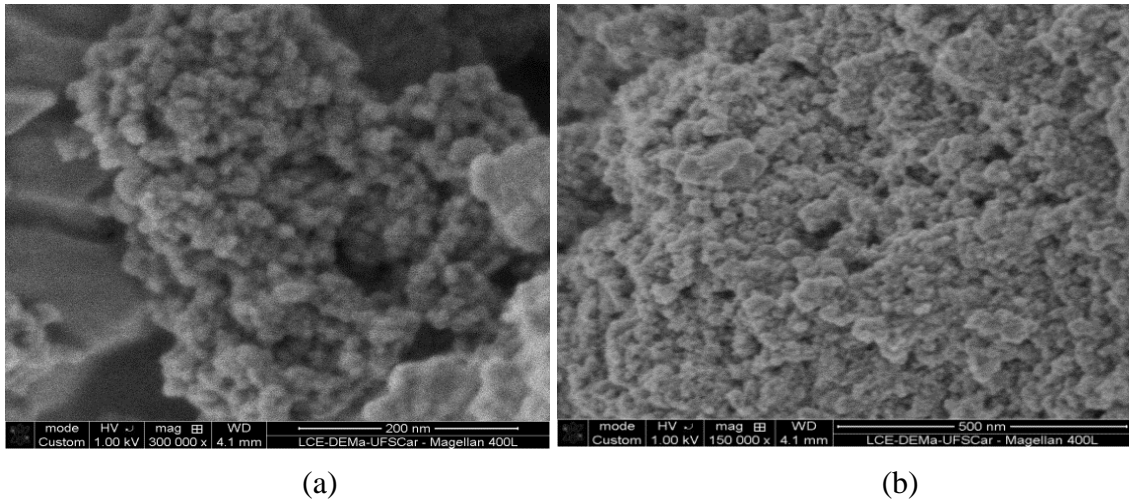
(a)

(b)

Fonte: Autora desta tese, 2015.

De acordo com as micrografias apresentadas na Figura 5.2.7 para a amostra FNiZn observa-se formação de aglomerado grande maior que 5 μm , com formato irregular e aparência de esponja constituída de outros pequenos aglomerados. O aspecto de esponja é típico da combustão, pois durante a síntese ocorre liberação e isso induz a formação de poros, o que gera a característica esponjosa. Mediante a Figura 5.2.7(b) observa-se que estes aglomerados são constituídos por partículas pequenas menores que 100 nm e que elas estão interligadas por forças fortes (regiões que se observa pré-sinterização sem porosidade intrapartícula) e outras regiões que elas estão interligadas apenas por interação física mais com baixa porosidade interpartícula. A baixa porosidade intrapartícula conduz a baixos valores de área de superfície devido a dificuldade de penetração do gás N_2 durante a análise.

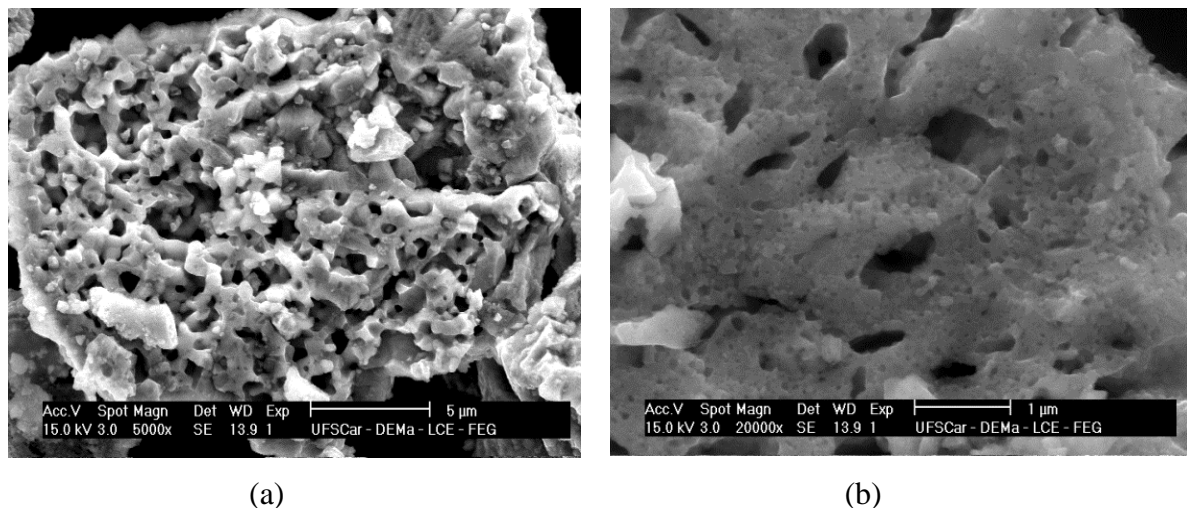
Figura 5.2.8 - Análise morfológica para a ferrita de FNiCu: (a) 200 nm e (b) 500 nm.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Mediante as micrografias da amostra FNiCu apresentadas na Figura 5.2.8(a) nota-se formação de aglomerado também grande, com característica de partículas menores que 100 nm e com alta porosidade intrapartícula, indicando um aspecto frágil (fácil desaglomeração) e que as partículas estão interligadas por forças fracas. A dopagem com cobre na ferrita de níquel promoveu uma aparência esponjosa mais marcante como pode ser visto na Figura 5.2.8(b).

Figura 5.2.9 - Análise morfológica para a cerâmica FNiCo: (a) 5 μm e (b) 1 μm .



Fonte: Autora desta tese, 2015

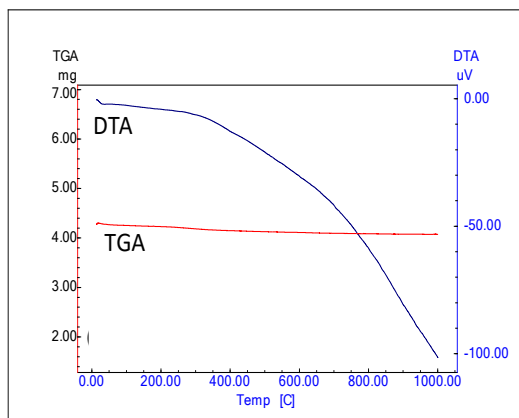
Na Figura 5.2.9(a) observa-se na morfologia da amostra FNiCo nitidamente a presença de aglomerado na forma de bloco irregular e com característica de esponja com alta porosidade no próprio aglomerado. Isso mostra que durante a dopagem com cobalto acarretou em aumento

de poros possivelmente formados da liberação de gases de combustão durante a síntese. Na Figura 5.2.9(b) verifica-se que estes aglomerados são formados por partículas pequenas e que aparentemente possui alta porosidade intrapartícula. Esta característica possivelmente favorecerá a penetração do gás N_2 durante as análises de fissorção o que deverá promover alta área de superfície na amostra em estudo.

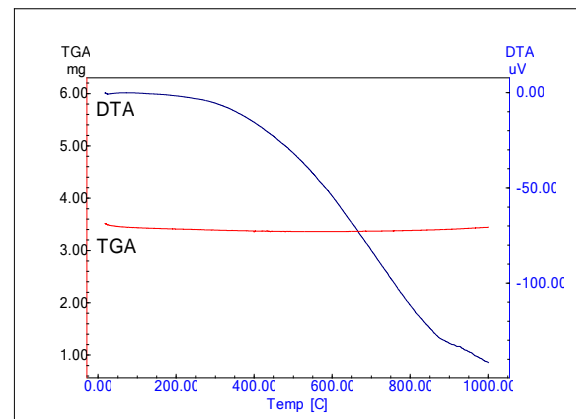
5.2.7 Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

As análises termogravimétricas realizadas avaliam a estabilidade e o comportamento térmico dos materiais. Os termogramas das amostras FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo estão ilustrados na Figura 5.2.10:

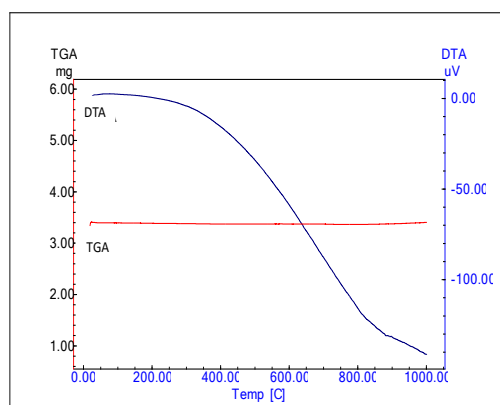
Figura 5.2.10 - Análise termogravimétrica das amostras: (a) FNi, (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.



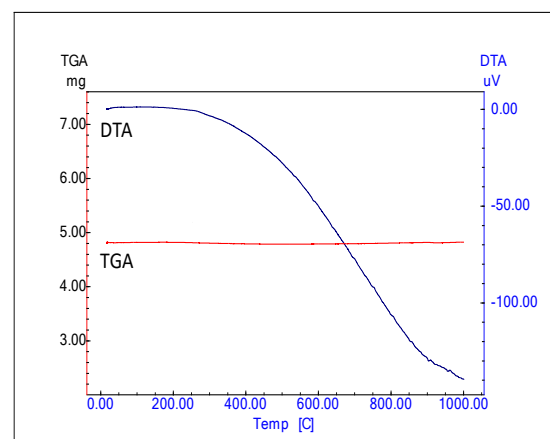
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autora desta tese, 2015.

O termograma da Figura 5.2.10 para a composição (a) apresenta discreta perda de massa de 0,104 mg que corresponde a 2,961%, entre 25 - 305 °C. Observa-se ainda perda de massa negligenciável de 0,026 mg correspondendo a 0,740% entre 305 - 593°C. Na análise termogravimétrica apresentada na Figura 5.2.10 (b) observa que as perdas de massa entre 25 - 311°C, 311 - 827°C e entre 827 -1000°C também são bastante discretas. Para o termograma da Figura 5.2.10 (c) nota-se perda de massa entre 25 - 252°C, 252 - 710°C e entre 710 - 1000°C também discretas. Por ultimo na Figura 3.2.5 (d) observa-se perca de massa 0,027 mg correspondente a 1,244% entre as temperaturas de 25 - 305°C. Entre 305 - 620°C ocorre perda de massa de 0,008 mg que corresponde a 0,369%. A partir de 620,39°C apresentou um discreto ganho de massa.

Através da análise térmica diferencial (DTA), observam-se curvas típicas de processos endotérmicos para todas as ferritas analisadas. Assim, os materiais catalíticos caracterizam-se como estáveis, ou seja, não apresentam variação significativa em sua massa em função do tempo e temperatura programados.

5.2.8 Caracterização magnética

Segundo Maccurrie, 1994, os óxidos de ferro constituem uma classe de materiais conhecida como ferrimagnéticos, que são definidos por possuírem momentos magnéticos alinhados antiparalelos, com intensidade diferente que não se anulam totalmente e apresentam magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado.

Para melhor entendimento dos resultados foi calculado o momento magnético teórico de Bohr de cada cerâmica magnética do tipo espinélio inverso em estudo. De acordo com a teoria de Bohr, os íons de Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} e Fe^{3+} possuem momento magnético de Bohr de 2, 0, 1, 3 e 5 μB , respectivamente (REZENDE, 1996). Na rede espinélio existem 8 posições tetraédricas ocupadas e 16 posições octaédricas ocupadas por cátions distribuídos em posições antiparalelas. Com base nestas informações pode-se estimar o momento magnético de Bohr líquido para cada cerâmica utilizada neste estudo.

Tabela 5.2.8 - Momento magnético teórico da rede estimado para cada amostra avaliada.

Cerâmicas	Cálculo	μB
NiFe_2O_4	$\downarrow 8 (1 \times 5) + 16 (1 \times 2 + 1 \times 5) \uparrow$	16
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\downarrow 8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) + 16 (0,5 \times 2 + 1,5 \times 5) \uparrow$	48,0
$\text{Ni}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\downarrow 8 (1 \times 5) + 16 (0,5 \times 2 + 0,5 \times 1 + 1 \times 5) \uparrow$	12
$\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\downarrow 8 (1 \times 5) + 16 (0,5 \times 2 + 0,5 \times 3 + 1 \times 5) \uparrow$	20

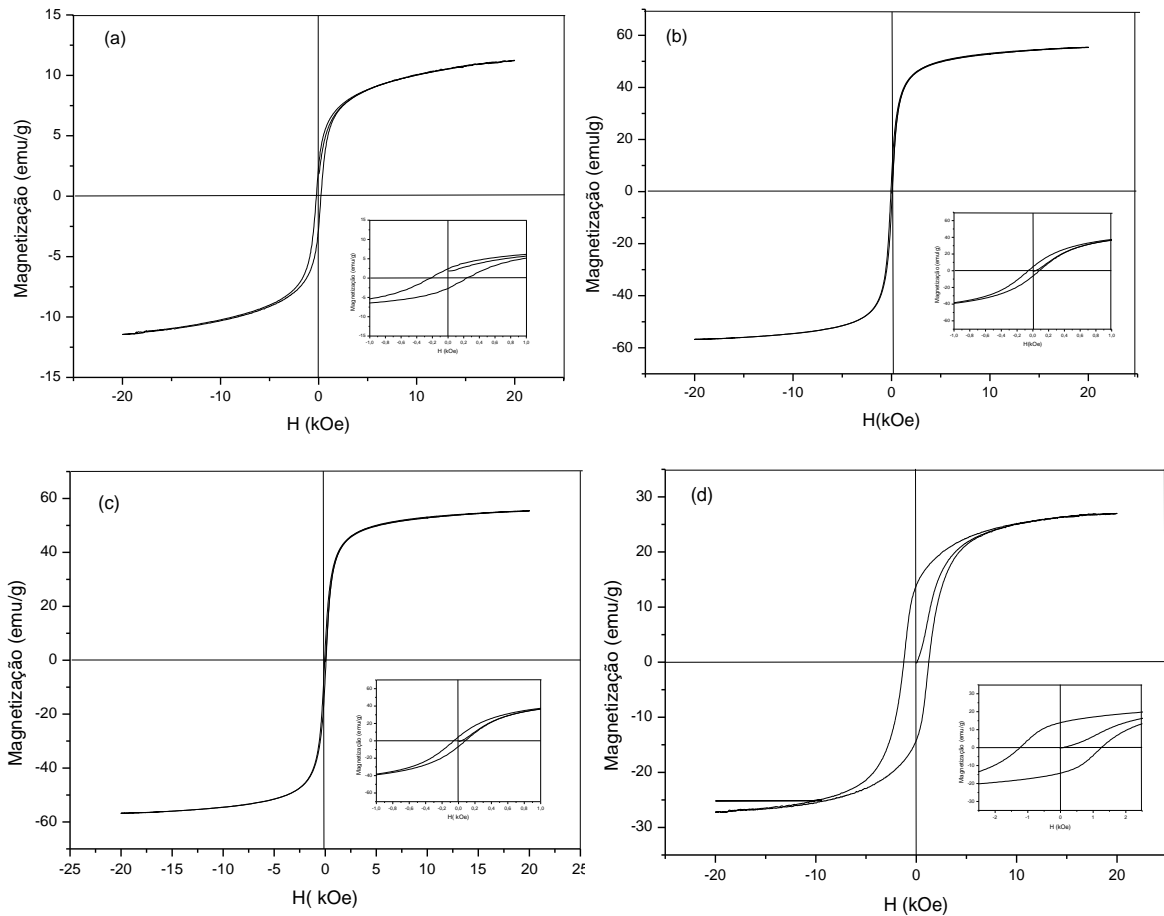
Fonte: Autora desta tese, 2015.

Mediante os cálculos teóricos estimados para cada cerâmica em estudo, de acordo com a substituição parcial dos íons de Ni^{2+} por íons de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} na rede do espinélio inverso, pode-se verificar que a dopagem com os íons zinco ocasiona um aumento no momento magnético teórico líquido da rede do espinélio. Então, experimentalmente deve-se esperar que a dopagem com esse metal favoreça ao maior valor de magnetização de saturação. O Cu^{2+} por sua vez leva a uma redução, enquanto ao Co^{2+} ocasionar um leve aumento.

Porém deve-se ressaltar que durante a análise experimental vários fatores pode mudar este comportamento. Por exemplo, pode-se citar: i) tamanho da partícula e/ou aglomerado – quanto maior o tamanho da partícula e/ou aglomerado aumenta a área de domínio magnético e isto leva a valores maiores na magnetização de saturação; ii) distribuição dos cátions na rede espinélio – o calculo teórico leva em consideração as energias preferenciais de acomodação dos íons na rede espinélio (NAVROTSKY e KLEPA, 1968).e experimentalmente pode ocorrer mudança da posição destes cátions devido a própria energia térmica favorecida durante a síntese; iii) fatores experimentais de operação no equipamento, como exemplo: massa da amostra, posicionamento da amostra, campo máximo aplicado.

A Figura 5.2.11 ilustra a dependência da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) para as amostras FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo.

Figura 5.2.11 - Curvas de histerese $M \times H$ referentes as amostras: (a) FNi, (b) FNiZn, (c) FNiCu e (d) FNiCo.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Mediante a análise dos gráficos da Figura 5.2.11, pode-se observar que as cerâmicas magnéticas FNi, FNiZn e FNiCu apresentaram curvas de histerese fina, características de material magnético mole, ou seja, ímãs não permanentes, que apresentam facilidade para magnetizar e desmagnetizar, além de apresentar elevada permeabilidade inicial e baixa coercividade. Porém é de se observar nitidamente que a curva de histerese da amostra FNiZn (Figura 5.2.11(b) e FNiCu (Figura 5.2.11(c)) foram mais estreita e com valores maiores de magnetização de saturação e menor valor de campo coercitivo (campo desmagnetizante), indicando que estes íons tem forte influência no caráter magnético da amostra FNi (Figura 5.2.11(a)).

Valores de magnetização similares ao nosso para as amostras FNi e FNiZn foi reportado por REN, et al, 2012 quando sintetizaram ferritas de níquel por sol-gel, para catalisar reações de ozonização do n-dibutilftalato (DBP), obtendo resultados satisfatórios a ozonização via pH e valores de magnetização de saturação muito próximo dos obtidos nesse trabalho (11,12 meu/g). GABAL, EL-SHISHTAWY, ANGARI, 2012 sintetizaram ferritas nanocristalinas de

níquel dopadas com zinco em diferentes proporções. Os autores observaram que os parâmetros de magnetização e coercitividade aumentam com o aumento do teor de zinco, obtendo-se o melhor valor de magnetização de saturação e campo coercitivo de 37,8 emu/g e 0,56 KOe, respectivamente para dopagem de 0,4 mol de Zn. As mudanças das propriedades magnéticas foram atribuídas à influência na estequiometria catiônica e na localização em sítios específicos.

Zaki 2012, sintetizou ferrita de níquel dopada com cobre com condições de síntese diferente da cerâmica FNiCu estudada nesse trabalho. O autor observou que o efeito da concentração de cobre promoveu diminuição da magnetização de saturação e coercividade com o aumento na concentração do metal, mostrando seu melhor valor de magnetização de saturação e campo coercitivo de 55 emu/g e 0,014 KOe, respectivamente para composição dopada com 0,4 mol de Cu. Este comportamento reportado por Zaki, 2012 foi bastante próximo dos reportado nesta pesquisa.

No caso da amostra FNiCo observa-se mediante o gráfico da Figura 5.2.11(d), curvas de histereses alargadas, típica de materiais com característica de materiais magnéticos duros ou intermediários. A ferrita de cobalto é a única ferrita espinélio com comportamento de um material magnético duro, então neste caso a dopagem destes íons na amostra FNi causou a mudança de um caráter magnético mole para um caráter magnético duro.

Estudos de Houshiar et al 2014, ao sintetizar nanoferritas de cobalto por combustão, precipitação e co-precipitação, observaram comportamento de material com característica de magnético duro e uma redução no valor da magnetização de saturação com a diminuição do tamanho de partícula. Os valores de força coercitiva (2,0KOe) e magnetização de saturação (56,7 emu/g) foram maiores pelo método de combustão que pelo método de precipitação (0,2 KOe 47,6 emu/g, respectivamente). Comparando os valores reportados pelos autores com a amostra FNiCo usada neste trabalho verificamos valores superiores de coercividade (0,14KOe) e inferiores de magnetização de saturação (27,0 emu/g).

Na Tabela 5.2.8.1 estão representados os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r), campo coercitivo (H_c) e perdas por histerese (W_b) calculados a partir da curva de histerese das cerâmicas magnéticas em estudo.

Tabela 5.2.8.1- Medida dos parâmetros de histerese, obtidas a partir das curvas de histerese para as amostras.

Ferrita	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (KOe)	Mr/Ms	Wb (emu/gxKOe)
FNi	11,00	2,22	0,21	0,19	180,84
FNiZn	55,00	5,35	0,06	0,09	997,98
FNiCu	56,00	4,99	0,08	0,09	997,98
FNiCo	27,00	14,19	1,25	0,09	335,86

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Pode-se observar mediante a análise dos dados da Tabela 5.2.8.1 um aumento cerca de 5 vezes na magnetização de saturação e redução de aproximadamente 28% na coercitividade para as amostras dopadas com Zn e Cu comparativamente à amostra de níquel pura. De acordo com os cálculos teóricos do momento magnético de Born líquido apenas a cerâmica dopada com zinco deveria apresentar o maior valor de magnetização de saturação. Então isso mostra, principalmente no caso da amostra FNiCu que fatores como tamanho de partícula e distribuição dos cátions na rede do espinélio podem ter contribuído de forma positiva para este valor elevado nesta amostra. Sivakumar 2012c também reportam que existe diferença significativa dos valores de magnetização de saturação entre ferritas com escala nanoscópicas e microscópicas.

As demais amostras se comportaram dentro do estimado teoricamente. Observa-se também que o valor de campo coercitivo para a amostra FNiCo foi bastante superior as demais e superior a 1 KOe, isso é um bom indicativo que esta amostra tem característica de magnético duro.

5.3 Avaliação catalítica das cerâmicas em transesterificação e esterificação (reator em batelada com agitação magnética)

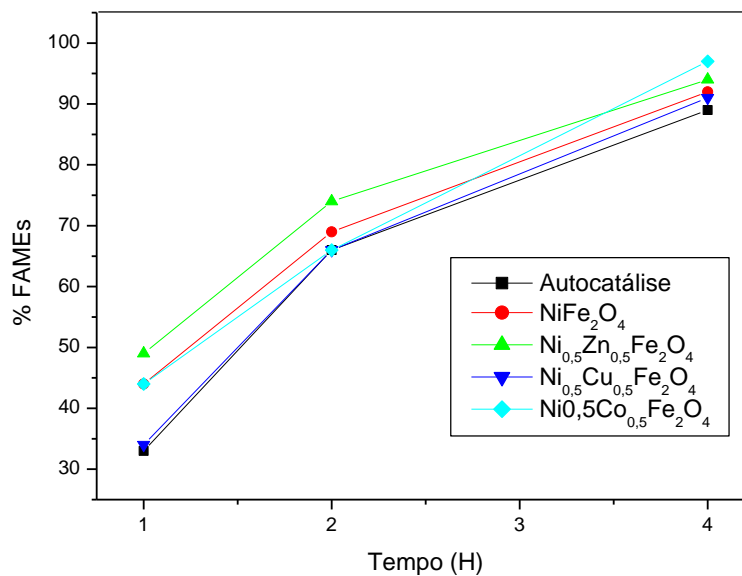
Numa primeira etapa realizamos testes catalíticos via transesterificação metílica com uso das amostras FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo como catalisadores. A razão molar utilizada foi de 6:1 para álcool e óleo de soja respectivamente e 1% em massa de catalisador em relação à massa do óleo de soja, com variação de tempo reacional de 1, 2 e 4 h à 160°C. Os testes catalíticos em esterificação foram conduzidos com relação estequiométrica álcool metílico:ácido graxo de 4:1 com 1% de catalisador em relação à massa de ácido graxo.

Todas as reações propostas conforme descritas acima apresentam rendimento em FAMES <5% para todas cerâmicas magnéticas, o que indicou que nessa condição não houve

atividade catalítica satisfatória frente às condições brandas de síntese testadas. A conversão em ésteres metílicos obtidos por transesterificação nesse estudo também corrobora com os estudos de Dantas et al. (2012b), os quais mostram rendimentos em transesterificação metílica do óleo de soja usando a ferrita $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pura e dopada com concentrações de íons Cu^{2+} variando entre $0 \leq x \leq 0,4$ mol, sintetizada pelo método químico de combustão, condições reacionais de 1:20 óleo: metanol e 4% de catalisador em relação à massa de óleo à 180°C com agitação magnética de 1000 rpm. A amostra sem dopagem com cobre apresentou rendimento em ésteres de 2,6%. Porém, com o aumento na dopagem de Cu^{2+} na ferrita em substituição aos íons níquel de até $x = 0,3$ mol de Cu^{2+} , foi possível obter-se rendimento de 85%. Os autores justificaram o aumento na conversão pela morfologia apresentada, composta de aglomerados na forma de esponja porosa, com elevada porosidade nos aglomerados, podendo ter contribuído para uma estreita interação entre os reagentes, desta forma culminando em resultado mais satisfatório de conversão. Cabe ressaltar as condições mais enérgicas de reação utilizadas no estudo de Dantas et al. (2012b), pois o teor de álcool foi 5 vezes superior e a quantidade de catalisador cerca de 4 vezes maior, quando comparado aos resultados obtidos nesse estudo.

Na Figura 5.3 encontra-se ilustrado o desempenho catalítico das amostras frente reação de esterificação metílica, utilizando ácidos graxos de soja, em comparação à reação autocatalítica.

Figura 5.3 - Rendimento em biodiesel (%) FAMES, por esterificação em função do tempo reacional.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Em comparação à reação autocatalítica, ocorreu apenas uma leve tendência à atividade dos catalisadores testados. Na Figura 5.3 podemos observar, que descontando o teor de FAMES formado na reação sem catalisador, houve uma conversão para a amostra FNi de 10% em 1 hora e < 5% em 2 e 4 horas. Para a amostra FNiZn a conversão foi de 16% em 1 hora de reação, 8% em 2 horas e <5% em 4 horas de reação. Para a amostra FNiCu a conversão foi <5% em todos os tempos reacionais propostos. A amostra FNiCo apresentou rendimento de 10% em 1 hora de reação, em 2 e 4 horas conversão <5% em ésteres metílicos.

5.4 Estudo catalítico das cerâmicas em transesterificação e esterificação em condições mais severas de reação (reator semi contínuo com agitação mecânica)

Com vistas a otimização do rendimento em biodiesel foi utilizado um reator com agitação mecânica (mais vigorosa) e condições de síntese mais severas. Nessa etapa do trabalho, foi realizado um estudo cinético durante 8 horas de reação, em que foi testado apenas o catalisador a base de zinco (amostra FNiZn) por ter se mostrado o mais promissor de acordo com dados de literatura (Sankaranarayanan, et al, 2013, Dantas et al 2014, Dantas et al 2012d) e conforme os resultados das reações de esterificação apresentadas no item 5.3.

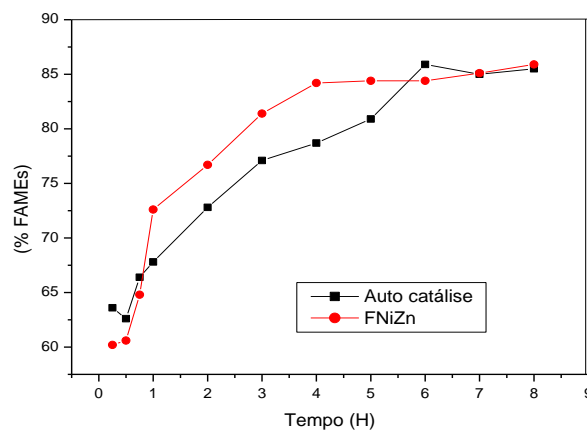
Os testes catalíticos em transesterificação foram conduzidos inicialmente com relação estequiométrica álcool metílico:óleo de soja de 6:1 com 1% de catalisador em relação à massa de óleo de soja. Em seguida foram realizados outros testes variando o teor de álcool metílico de 10:1 álcool metílico: óleo de soja com variação de catalisador de 1, 5 e 10% em relação à massa de óleo de soja, num estudo cinético assistido a partir de 15 min até 8 horas de síntese com temperatura de 160°C.

Os resultados obtidos em transesterificação apontam um baixo desempenho da cerâmica magnética testada (FNiZn) em todas essas novas condições de síntese com rendimento máximo cerca de 10% a partir dos tempos reacionais de 5 até 8 horas de síntese. No apêndice B, encontra-se apresentado o cromatograma da reação de transesterificação, na razão molar 6:1 metanol: óleo de soja com 1% de catalisador (FNiZn) em relação à massa do óleo de soja à 160°C, com 8 horas de síntese.

A otimização da síntese por esterificação também foi realizada com a cerâmica magnética (FNiZn) usando as mesmas condições de síntese da transesterificação, contudo foi utilizado ácido oleico em substituição ao ácido graxo de soja, usado inicialmente nos testes de esterificação.

A Figura 5.4 ilustra o estudo cinético em presença da cerâmica FNiZn em esterificação metílica, nas condições de 4:1 álcool metílico: ácido oleico com 1% de catalisador em relação à massa de ácido oleico à 160°C, comparativamente à reação autocatalítica nas mesmas condições de síntese.

Figura 5.4 - Estudo cinético da cerâmica FNiZn em esterificação comparativamente à reação autocatalítica (4:1 álcool metílico: ácido oleico com 1% de catalisador em relação à massa de ácido oleico à 160°C, agitação mecânica).

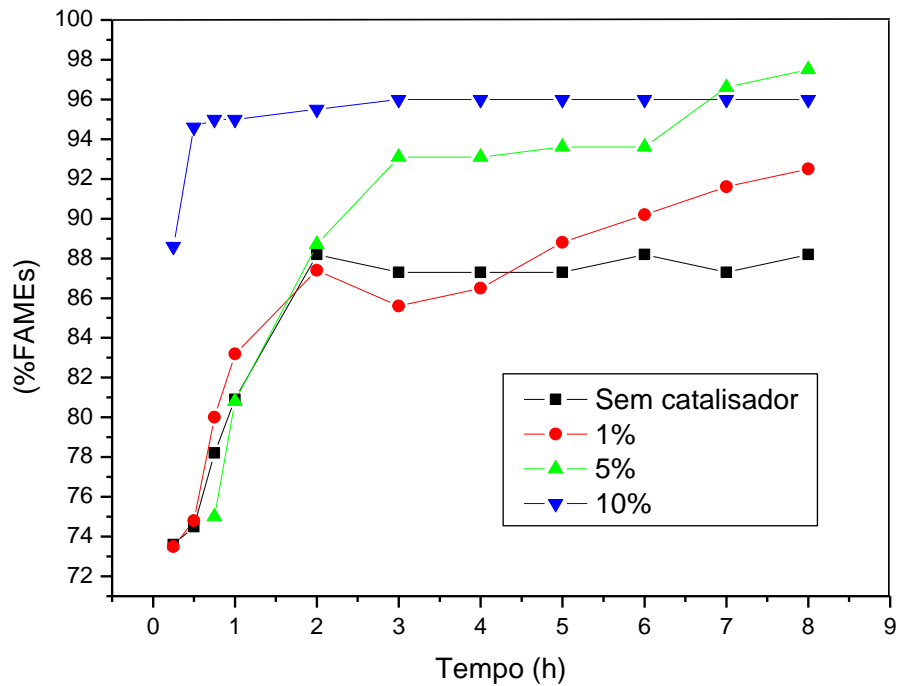


Fonte: Autora desta tese, 2015

Mediante a análise da Figura 5.4 observa-se um aumento no rendimento em FAMES, na presença do catalisador FNiZn entre 1 e 6 horas de reação, momento a partir do qual o sistema tende ao equilíbrio. Podemos sugerir que a agitação mais enérgica, assim como o maior tempo reacional, resultou em melhores resultados.

Houve interesse em avaliar o rendimento em FAMES com variação da massa de FNiZn e aumento do teor de álcool presente no meio reacional. A Figura 5.5 ilustra o estudo cinético em esterificação metílica, nas condições de 10:1 álcool metílico: ácido oleico com 1, 5 e 10% de catalisador em relação à massa de ácido oleico à 160°C, comparativamente à reação autocatalítica nas mesmas condições de síntese.

Figura 5.5 - Estudo cinético da cerâmica FNiZn em esterificação com variação da massa de catalisador, comparativamente à reação autocatalítica (10:1 álcool metílico: ácido oleico com 1, 5 e 10% de catalisador em relação à massa de ácido oleico à 160°C, agitação mecânica).



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Mediante a análise da Figura 5.5 observa-se um efeito significativo do aumento do teor de catalisador associado ao aumento da quantidade de álcool presente no meio reacional, principalmente com 5 e 10% de catalisador. Quando se compara os resultados da reação sem catalisador e com 1 e 5% de FeNiZn, observa-se também a importância do tempo reacional, pois somente a partir de 2 horas de reação observa-se o efeito das condições mais severas empregadas.

Em termos de catálise heterogênea ácida de Lewis, aspectos como propriedades texturais (área e volume/diâmetro de poro) e disponibilidade de sítios ácidos são cruciais para o desempenho de um catalisador. Assim, a baixa atividade catalítica tanto em transesterificação quanto em esterificação em condições brandas de reação aqui testadas inicialmente (baixos teores de álcool, 1% de catalisador e agitação magnética), pode estar relacionada à baixa acidez dos sítios de Lewis reportada por Sankaranarayanan 2013, além da baixa área superficial dos catalisadores e das condições de síntese, que não proporcionaram adequado contato entre substratos-catalisador.

Sankaranarayanan et al, 2013, realizou testes em diversos óxidos mistos via transesterificação de óleos vegetais, dentre os quais a ferrita NiFe_2O_4 com característica de espinélio do tipo totalmente inverso. Os autores observaram baixa acidez dos sítios de Lewis para a ferrita FNi de $46,7 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pela técnica de dessorção de NH_3 a temperatura programada. A ordem de atividade para os diferentes tipos de espinélios foi: $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnFe}_2\text{O}_4 \sim \text{ZnCo}_2\text{O}_4$

$\text{CuAl}_2\text{O}_4 > \text{NiAl}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4 > \text{CoAl}_2\text{O}_4$, ou seja, os óxidos contendo metal zinco são mais ativos que os demais. Os autores afirmam que a característica que parece ter maior relevância diz respeito à estrutura do espinélio, com maior exposição do íon Zn^{2+} . Esta característica também foi confirmada nas amostras testadas nesta pesquisa, onde mostrou que a amostra contendo Zn^{2+} foi a mais efetiva em todas as condições testadas.

Segundo López et al., 2008 outra questão relevante é o fato de que triacilglicerídeos e ácidos graxos possuem diâmetro cinético entre 2 e 4 nm. Dessa forma, a baixa atividade dos catalisadores pode ser justificada pelo impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna do material, como pode-se observar pelos dos valores de área específica e volume de poro contido na Tabela 5.2.5. Essa observação está em consonância com os resultados conversão e diâmetro de poros, pois a cerâmica magnética dopada com íons zinco foi a que apresentou maior rendimento em esterificação (16% em 1 hora de reação, descontando o rendimento da reação autocatalisada) e foi a que apresentou o maior diâmetro de poro (12,06 nm) dentre as amostras analisadas. O impedimento de difusão dos reagentes na estrutura interna do material explica também os resultados inferiores obtidos em transesterificação, pois a molécula de triglicerídeos é mais volumosa que a do ácido graxo.

Em condições mais enérgicas de reação, melhores resultados foram obtidos e tal fato é corroborado pela literatura. Em trabalho de Dantas et al., 2012a foi apresentado um estudo da síntese, caracterização e aplicação da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em esterificação metílica, nas quais foram obtidas conversões de 78,0 %, usando razão molar óleo:álcool de 1:3 e temperatura de 180°C, durante 2 horas de reação com 2 % de catalisador. Resultados semelhantemente satisfatórios do uso de ferritas com sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pura e dopada com 0,1 mol de íons Cu^{2+} testadas em reação de transesterificação para biodiesel também foram reportados por Santos et al. (2011), à 160°C, com razão molar de 1:9 (óleo:álcool), 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora, apresentando percentual de conversão superior a 82,0%.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

As cerâmicas magnéticas sintetizadas por reação de combustão apresentaram característica de tamanho de cristalito em escala nanométrica (20 - 93 nm).

A dopagem na amostra NiFe_2O_4 com os íons de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} mostram a mesmocaracterística estrutura, pois todas as amostras formaram a fase principal do espinélio com presença de segunda fase.

Quanto a morfologia todas as amostras mostraram ser formadas por aglomerados grandes, irregulares, composto de partículas menores que 100 nm, porém a amostra dopada com Zn^{2+} foi a formada com menor porosidade intrapartícula, o que resultou no menor valor de área superficial (32,60 m^2/g) mais com o diâmetro de poro 12,06 nm. A dopagem com Cu^{2+} e Co^{2+} favoreceu aos maiores valores de área superficial 21,9 e 32,4% respectivamente, em relação a amostra NiFe_2O_4 .

Termicamente a dopagem com Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} não alterou o comportamento das amostras apresentando boa estabilidade.

A característica magnética mostrou que as amostras de NiFe_2O_4 e as amostras dopadas com Cu^{2+} e Zn^{2+} apresentaram comportamento tipo de magnético mole, enquanto a amostra dopada com Co^{2+} mostrou comportamento característicos de magnético duro. Os melhores valores de magnetização foram observados para as amostras dopadas com Zn^{2+} e Cu^{2+} . A amostra dopada com Co^{2+} resultou numa diminuição da magnetização de saturação, quando comparado com as cerâmicas de níquel dopada com Zn^{2+} e Cu^{2+} .

Os testes catalíticos revelaram que as cerâmicas magnéticas não apresentaram atividade catalítica satisfatória em transesterificação em condições brandas de reação (relação estequiométrica álcool metílico:substrato de 6:1 com 1% de catalisador em relação à massa de substrato e agitação mecânica) ou em condições mais severas (variando o teor de álcool metílico de 10:1 álcool metílico: óleo de soja com variação de catalisador de 1, 5 e 10% em relação à massa de óleo de soja, num estudo cinético assistido a partir de 15 min até 8 horas a 160°C).

Isso revela que a dificuldade de acesso do triglicerídeo ao centro ativo como o mais preponderante, em função do volume da molécula do substrato bem como da baixa área superficial e volume de poro do material empregado como catalisador. Não se pode descartar também a baixa acidez dos sítios de Lewis. Na esterificação, a imposição de condições mais severas de reação se revelou uma estratégia promissora, pois a utilização de maiores teores de

álcool e catalisador (10:1 álcool metílico: ácido oleico com 1, 5 e 10% de catalisador em relação à massa de ácido oleico à 160°C), aliados à agitação mecânica, conduziram a bons resultados, com a cerâmica dopada com Zn^{2+} , que apresentou também maior o diâmetro de poro dentre todas as amostras analisadas. O menor volume da molécula de ácido graxo possivelmente contribuiu positivamente para os resultados obtidos.

Por fim, há um forte indicativo que o diâmetro de poro e a característica intrínseca de cada dopante têm uma forte contribuição na atividade catalítica e o fato da amostra apresentar elevado magnetismo possivelmente não é a característica mais marcante para resultar numa boa conversão, porém é uma excelente característica para contribuir com a facilidade de recuperação do catalisador no meio reacional.

Assim, mais uma vez diante destes fatores a amostra $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ é o catalisador mais promissor para reação de esterificação metílica do óleo de soja.

7 PERSPECTIVAS

- 1- Utilizar métodos de processamento que favoreçam a otimização das propriedades texturais das cerâmicas em estudo;
- 2- Acidificar a cerâmica magnética mais promissora: FNiZn;
- 3- Usar condições, de síntese de biodiesel, mais severas, tais como aumento temperatura e da razão estequiométrica de álcool metílico.
- 4- Realizar testes de reuso.
- 5 – Estudar o comportamento do catalisador FNiZn frente reações de esterificação transestrificação.

8 REFERÊNCIAS

AHLAWAT, A.; SATHE , V. G.; REDDY, V. R.; GUPTA, A. **Mossbauer, Raman and X-ray diffraction studies of super paramagnetic NiFe₂O₄ nanoparticles prepared by sol–gel auto-combustion method**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 323, p. 2049-2054, 2011.

AKHTAR, M. N.; YAHYA, N.; HUSSAIN, P. B.; **Structural and Magnetic Characterizations of Nano Structured Ni_{0.8}Zn_{0.2} Fe₂O₄ Prepared By Self Combustion Method**, International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol09 N 09, 2009.

ALVES, M. B.; **Desenvolvimento de sistemas catalíticos para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevados teores de ácidos-graxos**. Tese de Doutorado (Instituto de Química), Universidade de Brasília. Brasília, 2011.

Alves, C.T.; Oliveira, A. S.; Carneiro, S. A. V.; Santos, R. C. D.; S. A. Melo, B. V.; Andrade, H. M. C.; Silva; A.G.; Torres, E. A.; **Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst**, Fuel Processing Technology 106 102–107, 2013.

Alves, C.T.; Oliveira, A. S.; Carneiro, S. A. V.; Santos, R. C. D.; S. A. Melo, B. V.; Andrade, H. M. C.; Marques, F. C.; Torres, E. A.; **Transesterification of waste frying oils using ZnAl₂O₄ as heterogeneous catalyst**, Procedia Engineering 42, 1928 – 1945, 2012 .

ANDRADE, J. M. **Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

AROUA, M. K.; ATADASHI, I. M.; AZIZ, A. A. **Biodiesel separation and purification: A review**, Renewable Energy, v. 36, p. 437-443, 2011.

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

AZADMANJIRI, J. **Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method**. *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, p.109-112, 2008.

AYYAPPAN, S.; PHILIP, J.; RAJ, B., **Effect of Digestion Time on Size and Magnetic Properties of Spinel CoFe_2O_4 Nanoparticles**, *J. Phys. Chem. C*, 113, 590–596, 2009

BAHGAT, M.; PAEK, M.; PAK, J. The Effect of Temperature on Microstructure, Magnetic Properties and Reaction Kinetics of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Reduction in Hydrogen Atmosphere *Materials Transactions. The Japan Institute of Metals*, v. 49, n.4, p. 860-868, 2008.

BARBOSA, D. C. **Metanólise e Etanólise a partir de Misturas de Óleos Vegetais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2009.

BARBOSA, D. C. SANTOS, P. T. A.; SOUZA, F. T. C. de; COSTA, A. C. F. M.; MENEGHETTI, S. M. P. MENEGHETTI, M. R. Síntese, Caracterização e Aplicação da Ferrita $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na Transesterificação e Esterificação. In: 16º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALISE (CBCAT), 2011, Campos do Jordão, 2011.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M. **Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos a base de óxidos ternários com propriedades magnéticas, para produção de biodiesel por esterificação**. In: XXIII CONGRESSO IBERO AMERICANO DE CATÁLISES, 2012, Santa Fé, 2012.

BARBOSA, D. C.; SERRA, T. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. **Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils**. *Fuel*, v. 89, p. 3791–3794, 2010.

BELO, M. D. C, WALLS M, HAKIKI, N. E.; Corset J, Picquenard E, Sagon G, et al. *Corros Sci*,;40:447–63, 1988.

BERRY, F. J.; GREAVES, C.; McMANUS J. G.; MORTIMER, M.; OATES G. **The structural characterization of tin- and titanium-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by hydrothermal synthesis**. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 130. n. 2, p. 272-276, 1997.

BEZERRA, D. C.; LA MARTINI, J. P.; GOUVEIA, T. R.; COSTA, A. C. F. M.; ARAÚJO, E. M. Compósitos de PA 6/ferrita NiFe_2O_4 . Parte 1 - **Caracterização estrutural e morfológica**. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.2, p. 01-11, ISSN 1809-8797, 2009. Disponível em <<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/129/120>>. Acesso em 04 de Agosto de 2013.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

BRASIL, Química verde no. 2010-2030 ed. rev. e atual. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010. 438 p.; il, 24 cm, ISBN – 978-85-60755-31-8; **1. Química verde - Brasil;** **2. Desenvolvimento auto-sustentável.** I. CGEE. II. Título. CDU 66(81).

Biodieselbr.com. Disponível em:<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool> Acesso em: 29 outubro 2014.

BRITO, Y. C., S. **Avaliação da Atividade Catalítica de Compostos a Base de Estanho (Iv) em reações de alcoólise de Ácidos Graxos (AG), Triacilglicerois (TAG), Misturas AG: TAG e na Hidrólise de TAG.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

BORDES-RICHARD, E.; BENRABAA, R.; BOUKHLOUF, H.; BARAMA, S.; VANNIER, R. N.; BARAMA, A.; **Structural, Textural and Acid–Base Properties of Nano-Sized NiFe_2O_4 Spinel Catalysts**, *Catal Lett* 142:42–49, 2012.

CÉSAR, A. S.; BATALHA, M. O.; ZOPELARI, A. L. M. S. **Oil palm biodiesel: Brazil's main challenges**. *Energy*, v. 60, p. 485-491, 2013.

CHANG, C. C.; WAN, S. W.; **China's motor fuels from tung oil**. *Eng. Chem*, v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHAVANNE, C. G. **Belgian Patent 422, 877**, (CA 1938, 32:4313), 1937.

COSTA, A. C. F. M. e KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos**

nanomateriais. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

CONG-JU, L.; JIAO-NA, W.; BIN, W.; GONG, J. R.; ZHANG, L. **A Novel Magnetically Separable TiO₂/CoFe₂O₄ Nanofiber With High Photocatalytic Activity Under UV–vis Light.** Materials Research Bulletin, 47, p. 333-337, 2012.

CUNHA, R. B. L.; DANTAS, B. B.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. **Síntese e caracterização de ferritas de cobalto e avaliação do desempenho na transesterificação metílica de duas fontes lipídicas.** CBC, 2011.

CHEN, X.; HOU, C.; ZHANG, Q.; LI, Y.; WANG, H.; **One-step synthesis of Co–Ni ferrite/graphene nanocomposites with controllable magnetic and electrical properties,** Materials Science and Engineering B 177, 1067–1072, 2012.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; SILVA, F. N.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M., **Study of Nanoferrites Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ and Ni_{0,1}Cu_{0,4}Zn_{0,5}Fe₂O₄ as Catalysts in the Methyl Transesterification of Soybean oil,** Materials Science Forum Vols. 775-776 p. 705-711, 2014.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. **Síntese, Caracterização dos Espinélios NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ e Avaliação do Desempenho na Transesterificação e Esterificação do Óleo de Algodão.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 7.3, p. 174-179, ISSN 1809-8797, 2012a.

DANTAS, J.; **Síntese de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre e avaliação do seu desempenho na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2012b.

DANTAS, J. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M.; **Evaluation of Catalyst Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe₂O₄ on Methyl Esterification of Free Fatty Acid Present in Cottonseed Oil.** Materials Science Forum, v. 727-728, p. 1302, 2012c.

DIÁRIO OFICIAL DA UNIÃO, Medida Provisória N°647, Brasília, DF, 28 de maio de 2014, seção 1, p.1.

EINLOFT, S.; MAGALHÃES, T.; DONATO, A.; DULLIUS, J.; LIGABUE, R.; **Biodiesel from rice bran oil: transesterification by tin compounds**, Energy and Fuels, v. 22, n. 1, p. 671-674, 2008.

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

FANG, Z.; XUE, B.; LUO J.; ZHANG, F.; **Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe_2O_4 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst**, Energy 68 584e591, 2014.

FEITOSA, A. C. **Síntese e caracterização do ZnAl_2O_4 impregnado com CuO e KI para obtenção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais/UFCG, 2011

FEITOSA, A. C.; DANTAS, J.; KIMINAMI, R. H. G, A.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. M. F. **Characterization and Efficiency of ZnAl_2O_4 Spinel Synthesized by Combustion Reaction on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil**, Materials Science Forum Vols. 727-728, 2012.

FLORIN, M. J.; VANITTERSUM, M. K.; VEN, Van, G.W.J, **Family farmers and biodiesel production: Systems thinking and multi-level decisions in Northern Minas Gerais, Brazil**. Agricultural Systems, v.121, p. 81-95, 2013.

FREITAS, L.; BUENO, T.; PEREZ, V. H.; SANTOS, J. C.; CASTRO, H. F. de; **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 23, p. 1723, 2007.

GABAL, M. A.; EL-SHISHTAWY, R. M.; ALANGARI, Y. M. **Structural and magnetic properties of nano-crystalline Ni–Zn ferrites synthesized using egg-white precursor**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 324, p. 2258-2264, 2012.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; ROMERO, J. T. **Reologia na indústria de biocombustíveis**. Lavras: INDI, 2012. 156 p.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUZA, R. A. **Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química.** Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 571-581, 2009.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. de; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. **Produção de Biodiesel via Transesterificação Eólica com Zeólitas Básicas.** Química Nova, Brasília, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

GOES, M. S. **Ferritas $Mg_{1-\delta}Zn_{\delta}Fe_2O_4$ obtidas por síntese de reação de combustão: caracterização estrutural e nanoestrutural.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Araraquara, 2006.

Gwag, J.; S.; Sohn, Y.; **Interfacial Natures and Controlling Morphology of Co Oxide Nanocrystal Structures by Adding Spectator Ni Ions Bull,** Korean Chem. Soc. v. 33, N. 2, 2012.

HAN, H. et al. **Nano-magnetic catalyst $KF/CaO-Fe_3O_4$ for biodiesel production.** Applied Energy, v. 88, p. 2685–2690, 2011.

HANKARE, P. P.; KAMBLE, P. D.; MARADUR, S. P.; KADAM, M. R.; SANKPAL, U. B.; PATIL, R. P.; NIMAT, R. K.; LOKHANDE, P. D. **Ferrosinels Based on Cu and Co Prepared via low Temperature Route as Efficient Catalysts for the Selective Oxidation of Alcohol.** Journal of Alloys and Compounds, 487, p. 730-734, 2009.

HOUSHIAR, M.; ZEBHI, F.; RAZI, Z. J.; ALIDOUST, A.; ASKARI, Z, **Synthesis of cobalto ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.371, p. 43-48, 2014.

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

JACOBS, J. P.; H. *Journal of Catalysis*, 147, p. 294-300, 1994

JOHN JACOB, J.; KHADAR M. A.; **Investigation of mixed spinel structure of nanostructured nickel ferrite**, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 107, 114310, 2010.

JÚNIOR, R. M. C. **Desenvolvimento e análise energética no processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

KEERA, S. T., et al., **Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst**. *Fuel*, v. 90, p. 42–47, 2011.

KEIM, G. I. **US Pat.** v. 2, p. 383-601, 1945, (CA 1946, 40, 4617).

KLIMKIEWICZ, R.; WOLSKA, J.; PRZEPIERA, A.; PRZEPIERA, K.; JABŁON´SKI, M.; LENART, S. **The Zinc Ferrite Obtained by Oxidative Precipitation Method as a Catalyst in n-butanol Conversion**. *Materials Research Bulletin*, 44, p. 15-20, 2009.

KÖSEOGLU, Y.; M. SERTKOL, M.; BAYKAL, A, KAVAS, H.; BOZKURT, A.; TOPRAK, M.S.; **Microwave synthesis and characterization of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles**, *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 325–329, 2009.

KURI, G.; DEGUELDRE, C.; BERTSCH, J.; BORCA,C.N. **Structural characterization study of nickel ferrite particles dispersed in a corrosion product depositlayer**. *Applied Surface Science*, v. 257 1300-1305, 2010.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; **Methyl esterification of free fatty acids of rapeseed oil as treated in supercritical methanol**, *J. Chem. Eng. Japan*, v. 34, p. 383-387, 2001.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. **Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils**. *Bioresource Technology*, v. 80, p. 53-62, 2001.

LEÃO, L. S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009

LI, H.; WU, H. Z.; XIAO, G. X.; Effects of synthetic conditions on particle size and magnetic properties of NiFe₂O₄. **Powder Technology**, v. 198 p. 157-166, 2010.

LI, Y.; CHEN, X.; HOU, C.; ZHANG Q.; WANG, H.; One-step synthesis of Co–Ni ferrite/graphene nanocomposites with controllable magnetic and electrical properties, **Materials Science and Engineering B** 177, 1067–1072, 2012.

LIMA, P.C.R., **O biodiesel e a Inclusão Social, Estudo sobre recursos minerais e, Hídricos e Energéticos**. Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados, Governo do Brasil, Brasília, Distrito Federal, 2004.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. J.; **Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification**. Journal of Molecular Catalysis A, v. 245, p. 132-140, 2006.

LÓPEZ, D. E. et al. **Esterification and Transesterification Using Modified-zirconia Catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 339, p. 76-83, 2008.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Jr.: **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

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

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIM J. C.; SUAREZ, P. A. Z.; **New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil trans-esterification**. J. Braz. Chem. Soc., v. 17, p. 1291-1296, 2006.

MACCURRIE, R. A. **Ferromagnetic Materials – Structure and Properties**. Academic Press, United State, 1994.

MANGAS, M. B. P.; ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; BARBOSA, D. C.; SANTOS, R. B.; CARVALHO, S. H. V.; SOLETTI, J. I. Characterization

of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* (chicha) oil. **Industrial Crops and Products**, v.36, n. 1, p. 349–354, 2012.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.;ERRAZU, A. F.; Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, v. 86, p. 906, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C., A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SERRA, T. M; BARBOSA, D. C.; WOLF, C. R. **Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils**. *Energy and Fuels*, v. 21, p. 3746–3747, 2007.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SILVA, E. C.; et al.; **Ethanolysis of Castor and Cottonseed Oil: A Systematic Study Using Classical Catalysts**. *JAACS*, v. 83, n. 9, p. 819-822, 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balanco energético nacional 2011: ano base 2010**. Empresa de Pesquisa Energética, 2011, Rio de Janeiro, 2011. Disponível em <<https://ben.epe.gov.br>> . Acesso em 05 de maio 2012.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**. Departamento de Combustíveis Renováveis. Rio de Janeiro, 2011. Disponível <<https://www.mme.gov.br/spg/menu/publicacoes.html>>. Acesso em: 28 de abril de 2011.

MOQUIN, P. H. L.; TEMELLI, F. **Supercrit. Fluids**, 2008, 45, 94.

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

MOUSTAFA, A. M.; SALAH, L. M.; AHMED FARAG, I. S.; **Structural characteristics and electrical properties of copper doped manganese ferrite**, *Ceramics International* 38 5605–5611, 2012.

NAVROTSKY, A.; KLEPA, O. J. **Thermodynamics of Formation of Simple Spineles**. *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 30, p. 479, 1968.

NETO, P. R. C.; ROSSI L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

NOUREDDINI, H.; GAO, X.; JOSHI, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 80, p. 1077, 2003.

OLIVEIRA, C. G.; **Proposta e Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

OLIVEIRA, J. S.; LEITE, P. M.; SOUZA, L. B.; MELLO, V. M.; SILVA, C.; RUBIM, J. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; SUAREZ, P. A. Z. **Characteristics and composition of *Jatropha gossypifolia* and *Jatropha curcas* L. oils and application for biodiesel production**. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 3, p. 449–453, 2009.

PEGORETTI, V. C. B; **Síntese e caracterização de ferritas dopadas com estanho**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

PENEDO, P. L. M.; COELHO, G. L. V., **Purificação de óleos vegetais por extração com CO₂ supercrítico**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 4, p. 380-383, 1997.

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: **Uma Abordagem Multidisciplinar**. Editora Interciência. Capítulo 22: Cerâmicas magnéticas e suas aplicações em processos químicos com ênfase no biodiesel, p. 519-548, 2014.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A.; de ANDRADE, J. B. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, p. 1313, 2005.

POUSA, G. P. A. G; Santos, A. L.F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and policy of biodiesel in Brazil. Energy Policy**, v. 35, p. 5393, 2007.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. S. M.; SWANT, P. Y. **Hidrazine Method of Synthesis of $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Useful in Ferrites Preparation. Part IV – preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe_2O_4 from $g\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained from hidrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hidrazinates.** Journal of Materials Science Materials Electronics, vol. 10, p. 133-140, 1994.

REN, Y.; FENG, Q. D. J.; MA, J.; WEN, Q.; ZHANG, M.; **Magnetic porous ferrosipinel NiFe_2O_4 : A novel ozonation catalyst with Strong catalytic property for degradation of di-n-butyl phthalate and convenient separation from water,** Journal of Colloid and Interface Science, v. 382, p.90-96, 2012.

RESOLUÇÃO ANP N° 7, de 19/03/2008, **Diário Oficial da União**, 2008.

RUSSELL, J. B. Química Geral, v. 1. 2° Ed. Sao Paulo, Editora Moderna, 1994.

SALAZAR-BANDA, G. R.; PALOMINO-ROMERO, J. A.; LEITE, O. M.; EGUILUZ, K. I. B.; SILVA, D. P.; CAVALCANTI, E. B. **Tratamentos dos Efluentes Gerados na Produção de Biodiesel,** Química Nova, Aracaju, v. 35, n. 2, p. 367-378, 2012.

SANKARANARAYANAN, T. M., SHANTHI, R. V.; THIRUNAVUKKARASU, K.; PANDURANGAN, A.; SIVASANKER, S., **Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils,** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 379, p. 234-242, 2013.

SANTOS, I. C. F. **Studies of Terminalia catappa L. oil: characterization and biodiesel production,** Bioresource Technology, v. 99, n. 14, p. 6545–6549, 2008.

SANTOS, P.T.A; COSTA, A.C.F.M; KIMINAMI, R.H.G.A; ANDRADE, H.M.C; LIRA, H.L; GAMA, L; **Synthesis of a NiFe_2O_4 catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide (PROX),** Journal of Alloys and Compounds, v.483, p. 399–401, 2009.

SANTOS, P. T. A.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; ARGOLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M.; **Evaluation of NiFe₂O₄ Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation**, Materials Science Forum, v.660-661, p. 771-776, 2010.

Santos, P. T. A.; Dantas, J.; Araújo, P. M. A. G.; Santos, P. T. A.; Costa, A. C. F. M. **The influence of calcination temperature in Ni-Zn ferrite Doped with Al³⁺**, Materials Science Forum v. 775-776 p 399-403, 2014.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**, J. Braz. Chem. Soc. v. 9, p. 199, 1998.

SHIN, H. S.; LIM, S. M.; KANG, S. C.; BAE, S. Y. **Statistical optimization for biodiesel production from rapeseed oil via transesterificaion in supercritical methanol**, Fuel Processing Technology, v. 98, p. 1–5, 2012.

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

SHIRSATH, S. E.; PATANGE, S. M.; JADHAV, S.S.; LOHAR,K.S; MANE, D.R; JADHAV, K.M. **Rietveld refinement ands witching properties of Cr³⁺substituted NiFe₂O₄ferrites**. Materials Letters, v. 64, n. 6, p. 722-724, 2010.

SRIVASTAVA, M.; OJHA, A. K.; CHAUBEY, S.; SHARMA, P. K.; PANDEY, A. C. **Structural study of glasses in the binary system NaPO₃–MoO₃ by X-ray absorption spectroscopy at the MoK and L3 edges**. Materials Chemistry and Physics, v. 120, p. 493, 2010.

SILVA, A. S. **Avaliação de Catalisadores ee NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de Biodiesel de Óleo de Algodão**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. S; DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA R. B. L; KIMINAMI, R. H. G. A; COSTA, A. C. F. M, **Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of**

Nanoferrites Subjected to the Esterification Reaction, Materials Science Forum Vols. 775-776 p 421-426, 2014.

SIVAKUMAR, P.; RAMESH, R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; **Preparation and properties of NiFe₂O₄ nanowires**, Materials Letters, v. 66, p. 314-317, 2012a.

SIVAKUMAR, P.; RAMESH, R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; **Synthesis, studies and growth mechanism of ferromagnetic NiFe₂O₄ nanowires**, Applied Surface Science, v. 258, p.6648-6652, 2012b.

SIVAKUMAR, P.; RAMESH, R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; **Structural, thermal, dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoleaf**, Journal of Alloys and Compounds, v. 537, p.203-207, 2012(c).

SIVAKUMAR, P.; RAMESH, R.; RAMANAND, A.; PONNUSAMY, S.; MUTHAMIZHCHELVAN, C.; **Structural, thermal, dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoleaf**, Journal of Alloys and Compounds, v. 537, p.203-207, 2012(d).

SOLOMONS, T. W.; **Química orgânica**, 7. Ed. Rio de Janeiro:LTC, v. 2, p.474, 2002.

SHOBANA, M. K.; RAJENDRAN, V.; JEYASUBRAMANIAN, K.; KUMAR, N. S.; **Preparation and characterisation of NiCo ferrite nanoparticles**, Materials Letters 61, 2616–2619, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MELLO, V. M.; OLIVEIRA, F. C. C.; FRAGA, W. G.; NASCIMENTO, C. J.; **Determination of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples obtained by esterification using H-NMR spectroscopy**. Magnetic Resonance in Chemistry, v. 46, p. 1051-1054, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MELLO, V. M.; POUSA, G. P. A. G.; PEREIRA, M. S. C.; DIAS, I. M. **Metal oxides as heterogeneous catalysts for esterification of fatty acids obtained from soybean oil**. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 53-57, 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S M. P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil**, Química Nova. São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**, Química Nova, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TING, W. J.; TUNG, K.Y.; GIRIDHAR, R.; WU, W. T.; **Application of binary immobilized *Candida rugosa* lipase for hydrolysis of soybean oil**. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, v. 42, p. 32, 2006.

TOLMASQUIM, M. T. **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro: Interciência/CENERGIA, 2003. 515p.

TYAGI, S.; BASKEY, H. B.; AGARWALA, R.; C.; AGARWALA,V.; SHAMI, T. C.; **Synthesis and characterization of SrFe_{11,2}Zn_{0,819} nanoparticles for enhanced micro wave absorption**. Journal of Electronic Materials, v. 40, p. 2004-2014, 2011.

Veiga, P. M.; Luna, A. S.; Portilho, M. F; Veloso C. O; Henriques, C. A.; **Zn,Al-catalysts for heterogeneous biodiesel production: Basicity and process optimization**, Energy 75 453e462, 2014.

VERAS, G; BRITO, A. L. B.; SILVA, A. C.; SILVA, P.; COSTA, G. B. E e FÉLIX, L. C. N. **Classificação do biodiesel na região do visível**. Departamento de Ciências Agrárias. Campina Grande, 2011.

VIEIRA, D. A. **Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn**. Dissertação (Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2009.

WILLIAM D. CALLISTER, W. D. JR. **Ciência e engenharia de materiais**. 5. ed.: LTC, 2000.

WUST, E. **Estudo da Viabilidade Técnico-Científica da Produção de Biodiesel a partir de Resíduos Gordurosos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau, 2004.

XU, L.; XIE, T, LIU, C.; **Synthesis and properties of composite magnetic material $\text{SrCo}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0-0.3$)**. Powder Technology, v. 232, p. 87-92, 2012.

XIONG, A. L., **Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel**. Journal of Power Sources, 199 (1), 214 – 219, 2012.

YANVU, L., YIYU, O., FANGXIN, L. **Rare Metals**, v. 25, p. 493-497, 2006.

ZAKI, H. M., Structure, analysis and some magnetic properties for low temperature fired Ni–Cu ferrite. **Physica B**, v. 407, p. 2025-2031, 2012.

APÊNDICE A

Cálculos

Cálculos teóricos (EDX) referentes aos percentuais de cada óxido presente, por exemplo para cerâmica magnética FNiZn.

1º) Com base nos dados das massas molares de cada componente químico presente, calculou-se a massa molecular total da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, como abaixo:

$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

- ✓ $0,5\text{NiO} = 0,5 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 37,355\text{g}$
- ✓ $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37+16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
- ✓ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700\text{g}$

Massa total 237,74 g

2º) Calculou-se o valor percentual de cada óxido que compõem a amostra:

$$\% XO = \frac{MX}{MT} \cdot 100$$

Em que:

XO composto óxido

MX massa do composto óxido

MT massa total da composição

Obtendo-se os seguintes resultados:

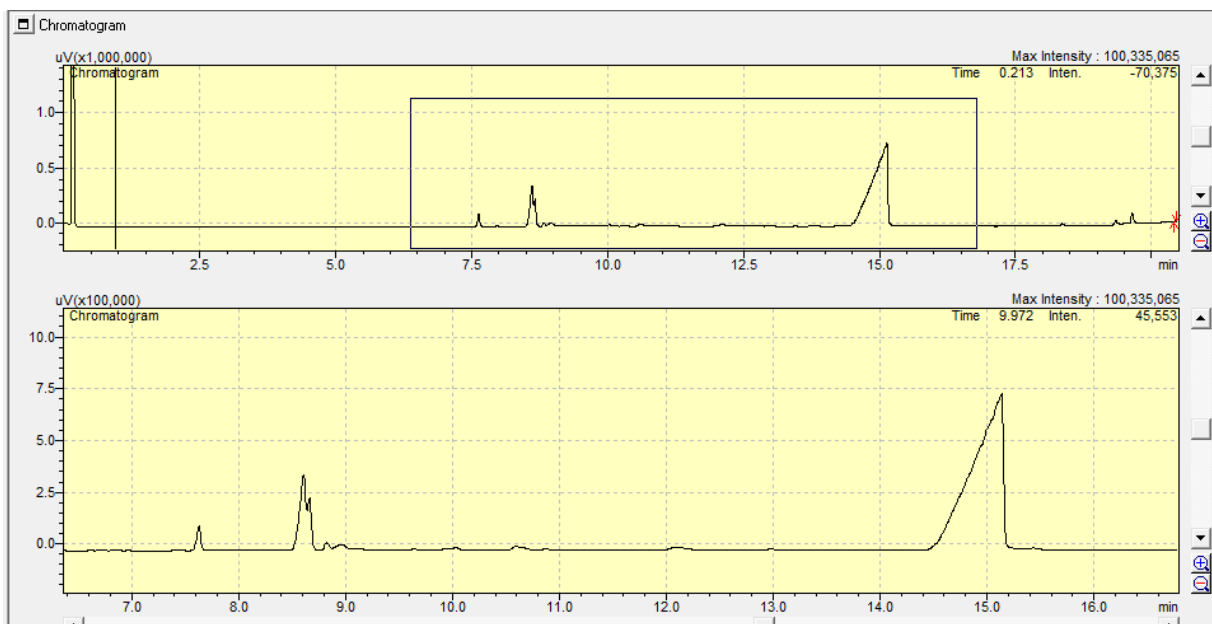
- ✓ $\text{NiO} = 15,712\%$
- ✓ $\text{ZnO} = 17,113\%$
- ✓ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,174\%$

Os cálculos para as demais composições de cerâmicas foram feitos da mesma forma.

APÊNDICE B

Cromatograma obtido da reação de transesterificação, na razão molar 6:1 metanol: óleo de soja com 1% de catalisador (FNiZn) em relação à massa do óleo de soja à 160°C, com 8 horas de síntese.

Figura 1: Cromatograma da reação de transesterificação catalisada com a cerâmica magnética FNiZn.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

ANEXO 1

As cerâmicas magnéticas utilizadas nesse estudo foram sintetizadas nos Laboratórios de Pesquisa de Síntese de Materiais Cerâmicos coordenado pelo Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, na Universidade Federal de Campina Grande (LabSMaC-Mat/UFCG) e obtidas via síntese de combustão de acordo com a metodologia descrita abaixo.

Materiais

Para a síntese das cerâmicas FNi, FNiZn, FNiCu e FNiCo, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes usados para obtenção das cerâmicas magnéticas.

Reagentes	Formula molecular	Massa Molecular	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	145,40	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	148,73	98
Nitrato de ferro nanohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	808,00	99
Nitrato de cobre II trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	99
Nitrato de cobalto II Hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	182,94	99
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	98

Fonte: Autora desta tese, 2015.

Síntese das cerâmicas magnéticas

No processo de síntese das amostras foram utilizados reagentes de elevada pureza (nitratos) e uréia como combustível. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (JAIN et al., 1981), sendo estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e a uréia foram submetidas ao aquecimento direto em uma resistência espiral acoplada em uma base cerâmica como suporte. As cerâmicas magnéticas foram sintetizadas por reação de combustão usando um recipiente de aço inox, com capacidade de produção em bateladas de 10 g. As composições foram obtidas visando avaliar o efeito da dopagem com metais Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} características estruturais, morfológicas e catalíticas.

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para obtenção da cerâmica FNi e dopadas com mols de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} . Ainda, de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, zinco e ferro são considerados como elementos redutores com valências de 4+, 1+, 2+ e 3+, respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência 2-, e pelo fato do nitrogênio ser eliminado como gases de combustão, de forma a não participar da composição química do produto final obtido, a sua valência é desconsiderada. A uréia cuja valência é 6+ foi usada como agente redutor. A seguir é apresentado, o cálculo estequiométrico da concentração em mol de uréia que foi utilizada em cada reação:

$$\begin{aligned}
 &0,5 [Ni(NO_2)] + 0,5 [Zn(NO_2)_3] + 2 [Fe(NO_3)_3] + n (+6) \\
 &0,5 [(-10)] + 0,5 [(-10)] + 2 [(-15)] + n (+6) = 0 \\
 &\quad -40 = -n (+6) \\
 &\quad n = 40/6 \\
 &n = 6,667 \text{ mols de uréia}
 \end{aligned}$$

Tem-se n como sendo a quantidade de uréia em moles a ser utilizada, e de acordo com a fórmula química da uréia $[CO(NH_2)_2]$, a sua valência é 6+. Considerando a massa molecular de cada reagente, pode-se assim, determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mols), de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente, como é apresentando a seguir:

$$\begin{aligned}
 &\text{Nitrato de níquel} - 0,5 \times 290,81 = 145,405 \text{ g} \\
 &\text{Nitrato de zinco} - 0,5 \times 297,47 = 148,735 \text{ g} \\
 &\text{Nitrato de cobalto} - 0,5 \times 182,94 = 91,47 \text{ g} \\
 &\text{Nitrato de ferro} - 2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g} \\
 &\text{Uréia} - 6,6667 \times 60,06 = 400,360 \text{ g}
 \end{aligned}$$

Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma on-line, de acordo com a calibração do aparelho e seu software de registro. Para tal procedimento fez-se uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi medida 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão.

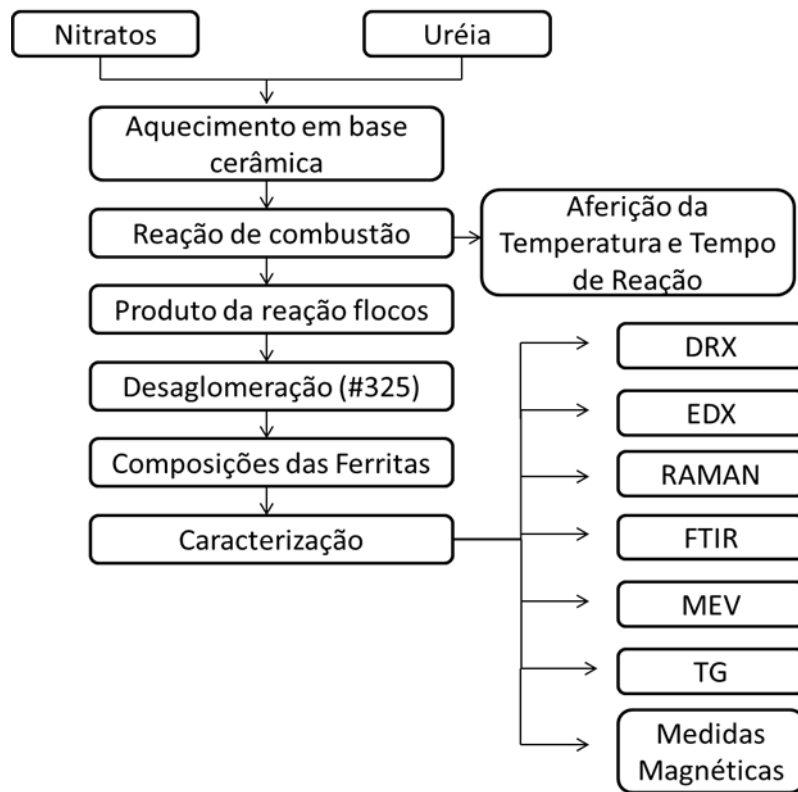
O pirômetro possui precisão para medir temperaturas no intervalo de 250°C a 1700°C , e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos). A partir dos dados coletados foram temperatura máxima da reação está apresentada na Tabela 2:

Tabela 2: Temperatura de combustão obtida durante a síntese de cada cerâmica magnética.

Cerâmicas magnética	Temperatura de combustão ($^\circ\text{C}$)
FNi	724
FNiZn	646
FNiCu	954
FNiCo	954

A Figura 1 ilustra o fluxograma da metodologia empregada na síntese das cerâmicas e também as caracterizações a que foram submetidas.

Figura 1 – Fluxograma do processo de obtenção das cerâmicas magnéticas e as caracterizações morfológicas, texturais e térmicas.



Fonte: Autora desta tese, 2015.

ANEXO 2

Obtenção de Ácidos Graxos

Os ácidos graxos utilizados nesse trabalho foram obtidos a partir do óleo de soja, para a condução das reações de esterificação. O processo teve início com a saponificação do óleo, utilizando-se um béquer de 1L contendo um agitador magnético onde foram misturados 200g de óleo de soja e 250 mL de NaOH. A reação foi conduzida em um banho-maria montado em uma chapa aquecedora a 70°C, onde permaneceu sob agitação contínua por aproximadamente 3 horas (Figura 1) até a formação do sabão (Figura 2).

Figura 1: Saponificação do óleo de soja



Fonte: Autora desta tese, 2015

Figura 2: Sabão obtido da saponificação do óleo de soja



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Após a saponificação, o sabão foi transferido para um béquer de 2L e diluído em água destilada até o volume de 1,5L, onde permaneceu sob agitação, em um agitador mecânico, por 30 minutos até obtenção de um sabão líquido. Em seguida foi adicionado aproximadamente 300 mL de HCl 5M até a formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

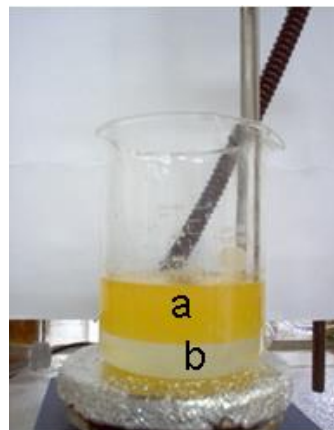
A massa obtida foi separada com o auxílio de uma funil de separação e transferida para um béquer de 1L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 3) até separação da água e do ácido graxo (Figura 4). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 5) e lavado com água destilada quente (para não haver contaminação com HCl) por aproximadamente 10 vezes até pH 5 ou 6.

Figura 3: Processo de separação do ácido graxo e água. $T = 180^{\circ}\text{C}$



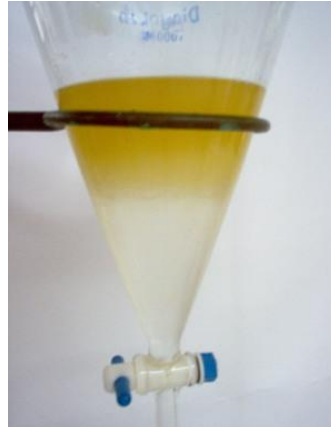
Fonte: Autora desta tese, 2015.

Figura 4: Ácido graxo (a); água (b)



Fonte: Autora desta tese, 2015.

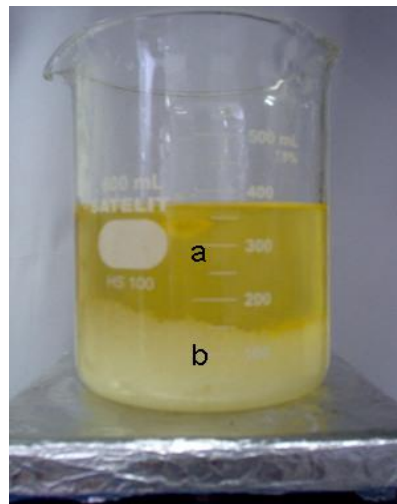
Figura 5: Eliminação do HCl



Fonte: Autora desta tese, 2015.

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1. Então foi adicionado MgSO_4 (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 6). O sulfato foi então retirado e em seguida adicionou-se carvão ativado (utilizado como um pré-filtro, possibilitando assim uma retirada de parte das impurezas através de adsorção molecular) onde permaneceu sob agitação por aproximadamente 30 minutos (Figura 7).

Figura 6: Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b).



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Figura 7: Ácido graxo + carvão ativado



Fonte: Autora desta tese, 2015.

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Buchner (Figura 8). A solução foi então transferida para um balão de 250 mL, onde foi acoplado a um rota evaporador por aproximadamente 4 horas e em seguida permaneceu sob vácuo total até eliminação do solvente (éter etílico). O ácido graxo foi transferido para um vidro com tampa e acondicionado em um freezer.

Figura 8: Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sintetizado.



Fonte: Autora desta tese, 2015.