



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**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**

JOELDA DANTAS

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

CAMPINA GRANDE - PB

2012

JOELDA DANTAS

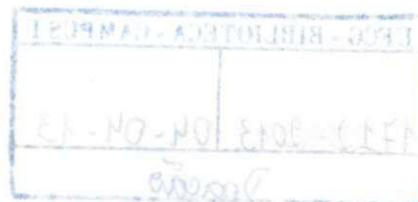
**SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE FERRITAS Ni-Zn
DOPADA COM COBRE E AVALIAÇÃO DO SEU DESEMPENHO
NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL
EM BIODIESEL**

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

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

CAMPINA GRANDE - PB

2012





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

D192s Dantas, Joelda.
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 / Joelda Dantas. – Campina Grande, 2012.
129 f. : il. color.

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

Orientadora: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

Referências:

1. Biodiesel. 2. Catalisador. 3. Transesterificação. 4. Ferritas Ni-Zn.
5. Reação de Combustão. I. Título.

CDU 66.097.3 (043)

**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.**

Joelda Dantas

Dissertação Aprovada em 27/08/2012 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



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



Dr. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone
(Examinadora Externa)
DCB/USP



Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
(Examinador Externo)
Pesquisador/UFCG

Dedicatória

Ao meu Soberano Deus e Senhor, a meus pais, José Dantas e Maria Neta Dantas, por estarem sempre presentes. Também pelo amor, incentivo e apoio, nunca negligenciados durante toda a minha vida. Amo intensamente vocês, obrigada!

AGRADECIMENTOS

Na caminhada da vida aprendi os benefícios que a gratidão proporciona, aprendi que agradecer é bom, mas viver agradecida é melhor. Por isto, viverei sempre agradecida:

Ao único e verdadeiro Deus, criador de todas as coisas, pois de forma genuinamente real, deu-me forças para perseverar e ajudou-me a chegar até aqui. Tudo que tenho, tudo que sou e o que vier a ser, vem de Ti Senhor! Pois sem Ti nada posso fazer!

A minha amada Família, meu porto seguro, minha razão para continuar, pois me ensinou que a espera só parece longa quando não sabemos o valor daquilo pelo qual perseveramos. Com ela aprendi que as oportunidades normalmente se apresentam disfarçadas de trabalho árduo, e é por isso que muitos não as reconhecem. Obrigada minha mãe Maria Neta Dantas, meu pai José Dantas e meus irmãos Joelson Dantas, Janaina Dantas, Jéssica Dantas e Patrícia Serys. Vocês conseguiram, eu reconheço as oportunidades!

Aos meus amigos e irmãos na fé, pois quem tem amigos tem verdadeiros tesouros. Obrigada pelas orações, companheirismo e pelo compartilhar da vida.

A minha Igreja (ICNV), pelo alimento espiritual que tenho recebido, fazendo com que minha Fé seja inabalável e sempre crescente. Tenho estado plenamente satisfeita sendo membro de uma Igreja que trabalha com excelência para o único Deus Excelente.

A minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, que não somente me orientou nesta empreitada, como também a realizou juntamente comigo, de forma aliada. Tenho por certo que nenhuma quantidade de estudo ou conhecimento fará de uma pessoa um líder, a menos que ela tenha as qualidades naturais de um. A professora Ana Cristina possui essa qualidade, pois sempre está disposta a desenvolver as pessoas até o ponto em que elas eventualmente a ultrapassem em seu conhecimento e habilidade. Aqui registro minha admiração e gratidão a senhora. Obrigada pela oportunidade e confiança.

Aos meus colegas do LabSMaC: Verônica, Nilson, Jakeline, Alex, Pascally, Pollyana C., Débora, Patrícia, Rodrigo, Polyana T., Rafaela, Toninho, Bruno e Élvia. Meus sinceros agradecimentos pelo companheirismo e momentos de descontração. Também ao pós doc. Adriano Sant'Ana Silva, por ajudar em meu início de trajeto no campo de biodiesel. A professora Normanda Lino, por sua simpatia e atenção.

Ao pesquisador Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira (UFCCG) e a Prof^ª. Dr^ª Elliria Maria de Jesus Agnolon Pallone (USP), membros da Banca Avaliadora, pela preciosa contribuição no aperfeiçoamento do meu trabalho.

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa concedida.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O Brasil, principalmente a região Nordeste, apresenta uma grande potencialidade para a produção de biocombustíveis, como por exemplo, o biodiesel. Na produção do biodiesel faz-se uso de catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos. No entanto, os procedimentos operacionais são de mais fácil execução com o uso dos catalisadores heterogêneos, além de reduzirem significativamente a poluição ambiental, quando comparado ao uso dos catalisadores homogêneos. Entre os materiais usados como catalisadores heterogêneos, os óxidos metálicos ferrosos são uma importante classe de compostos e, entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Neste contexto, este estudo objetiva a obtenção de catalisadores heterogêneos a base de ferrita Ni-Zn pura e dopada com concentrações de cobre variando entre $0 \leq x \leq 0,4$ mol, por meio do método químico da reação de combustão, visando sua utilização no processo de transesterificação do óleo vegetal de soja para produção de biodiesel. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise textural por adsorção de nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), análise termogravimétrica (TG), teor de carbono e medidas magnéticas. Durante as sínteses foram aferidos a temperatura de combustão e o tempo de chama das reações. Os testes catalíticos de bancada foram conduzidos com razão molar 1:20 óleo/metanol, utilizando 4% de massa de catalisador, os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa. As análises dos resultados revelam que todas as amostras apresentaram a fase única da ferrita Ni-Zn, com tamanho de cristalito entre 30 e 43 nm, com composição química dos óxidos presentes de acordo com a estequiometria prevista, bandas características do tipo espinélio inverso e com morfologia constituída de aglomerados grandes, na forma de blocos irregulares, não porosos e de aspecto frágil, com exceção da amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} , que apresentou aglomerados de aspecto poroso. As amostras apresentaram valores de área superficial entre 18 e $62 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com classificação dos poros na faixa mesoporosa. Ambas apresentaram boa estabilidade térmica e de forma geral, o aumento da dopagem com Cu^{2+} na ferrita Ni-Zn favoreceu uma redução na área superficial, uma diminuição do teor de carbono e dos valores de magnetização de saturação. Os testes catalíticos revelaram um excelente e promissor potencial catalítico para todas as composições, com valores de conversão entre 47 e 85%, com exceção da composição dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} , que obteve apenas 4,2% de conversão. Em especial, a amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} apresentou o maior percentual de conversão, de 85% em ésteres metílicos (biodiesel), e tal constatação pode ser atribuída possivelmente, entre outros fatores, pela dopagem com Cu^{2+} , que possibilitou uma diminuição da magnetização de saturação, também pela morfologia porosa apresentada por esta referida amostra, de forma que induziu uma participação mais efetiva do catalisador durante a reação.

Palavras-chave: biodiesel, catalisador, transesterificação, ferritas Ni-Zn, reação de combustão.

ABSTRACT

Brazil, especially the Northeast, has a great potential for the production of biofuels, such as biodiesel. In the production of biodiesel makes use of homogeneous catalysts and/or heterogeneous. However, the operating procedures are more easily performed with the use of heterogeneous catalysts, besides significantly reducing the environmental pollution as compared to the use of homogeneous catalysts. Among the materials used as heterogeneous catalysts, the metal oxides are ferrous an important class of compounds and, among them the ferrite materials are more prominent due to their inverted spinel structure, which results in excellent properties, such as high thermodynamic stability, electrical conductivity, catalytic activity and corrosion resistance. Against this background, this study aimed at obtaining the heterogeneous catalysts based on Ni-Zn ferrite pure and doped with copper concentration ranging between $0 \leq x \leq 0.4$ mol, via the chemical method of combustion reaction, for their use in transesterification process of vegetable soybean oil for biodiesel production. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectroscopy, X-ray energy dispersive (EDX) spectroscopy, infrared Fourier transform (FTIR), textural analysis by nitrogen adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM/EDS), thermogravimetric analysis (TG), carbon and magnetic measurements. During the syntheses were measured combustion temperature and flame length of the reactions. The catalytic tests were conducted with a bench 1:20 molar ratio oil/methanol, using 4% by weight of catalyst, reaction products were characterized by gas chromatography. Analysis of the results shows that all samples showed a single phase of Ni-Zn ferrite, with crystallite size between 30 and 43 nm with chemical composition of the oxides present according to the stoichiometry expected, characteristic bands of the inverse spinel type and morphology consisting of large clusters, in the form of irregular blocks, non-porous and fragile-looking, with the exception of the sample doped with 0.3 mol of Cu^{2+} , which showed clusters of porous aspect. The samples showed values of surface area between 18 and 62 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, with classification of pores in mesoporous range. Both had good thermal stability and generally, the increased doping with Cu^{2+} in Ni-Zn ferrite favors a reduction in surface area, a decrease in carbon content and the values of saturation magnetization. The catalytic tests revealed an excellent and promising catalytic potential for all compositions, with conversion values between 47 and 85%, except for the composition doped with 0.4 mol of Cu^{2+} , which received only 4.2% conversion. In particular, the sample doped with 0.3 mol of Cu^{2+} had the highest percentage of conversion of 85% in methyl esters (biodiesel), and this finding could possibly be attributed, among other factors, by doping with Cu^{2+} , which allowed a decrease of saturation magnetization, also by porous morphology shown by this said sample, so that induce a more effective catalyst during the reaction.

Keywords: biodiesel, catalyst, transesterification, Ni-Zn ferrite, combustion reaction.

PUBLICAÇÕES

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; SANTOS, P. T. A.; MENEGHETTI S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. *Evaluation of catalyst $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ on methylic esterification of free fatty acid present in cottonseed oil*. In: **Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH 2011**. Ref.: 208-015. Aceito para publicação do artigo completo no Journal Materials Science Fórum, 2012.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; FEITOSA, C. A.; COSTA, A. C. F. M. *Síntese por reação de combustão e caracterização estrutural de ferritas Ni-Zn dopadas com Cobre*. In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica e IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. Ref.: 02-039, 2012.

FEITOSA, A. C.; DANTAS, J.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. M. F. *Avaliação do desempenho do catalisador $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ na reação de esterificação de ácidos graxos em biodiesel*. In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica e IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. Ref.: 18-012, 2012.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; DANTAS, J.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. *Ferritas NiZn sintetizadas por reação de combustão em condições diferentes*. In: **56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica e IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**. Ref.: 02-064, 2012.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M. *Produção de Biodiesel por Esterificação Metílica do Ácido Graxo de Soja usando como Catalisador a Ferrita $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$* . In: **5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. ISSN 2237-1680, 2012.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. *Estudo de Novos Sistemas Catalíticos com $Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ para Síntese de Biodiesel via Esterificação*. **35º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – RASBQ**. Ref.: CAT 039, 2012.

NASCIMENTO, A. G.; DANTAS, J.; SILVA, F. N.; BARBOSA, E. A. *O Uso do Programa 5S + 4 Sensos e seus Reflexos na Implantação e manutenção de Sistemas de Qualidade Total em processos Produtivos*. V **SEPRONE - Simpósio de Engenharia de Produção da Região Nordeste – Maceió/AL, 2010**.

BARBOSA, J. N.; DANTAS, J.; VASCONCELOS, T. P.; BARBOSA, E. A. *O Uso de Sacolas destinadas ao Transporte de Pequenos Produtos: A Opção Ecologicamente Correta*. V **SEPRONE - Simpósio de Engenharia de Produção da Região Nordeste – Maceió/AL, 2010**.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Principais exemplos de biocombustíveis.....	24
Tabela 2 -	Linha do tempo do biodiesel	26
Tabela 3 -	Composição do óleo de soja quanto aos ácidos graxos.....	34
Tabela 4 -	Composição da semente de soja em aminoácidos.....	36
Tabela 5 -	Características físico-químicas do óleo de soja de acordo com a legislação.....	36
Tabela 6 -	Composição de ácidos graxos segundo a legislação.....	36
Tabela 7 -	Especificações do óleo de soja vegetal <i>in natura</i> e óleo diesel.....	37
Tabela 8 -	Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos.....	42
Tabela 9 -	Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.....	50
Tabela 10 -	Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com Cu^{2+}	59
Tabela 11 -	Resultados da caracterização do óleo de soja, comparativamente a valores esperados tidos como referência	60
Tabela 12 -	Condição reacional utilizada na transesterificação do óleo de soja em presença de metanol	65
Tabela 13 -	Cor, tempo e temperatura das reações R2 e R3 para as amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, obtidas por reação de combustão	70
Tabela 14 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,0$ ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).....	74
Tabela 15 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,1$ ($\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).....	75
Tabela 16 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,2$ ($\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	75
Tabela 17 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,3$ ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	76
Tabela 18 -	Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,4$ ($\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$)	76
Tabela 19 -	Cristalinidade, parâmetro de rede, tamanho de cristalito para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios-X	77
Tabela 20 -	Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para NiO, ZnO, CuO e Fe_2O_3	79
Tabela 21 -	Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão...	83
Tabela 22 -	Comportamento térmico das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão...	92
Tabela 23 -	Dados correspondentes aos teores de carbono presentes nas	

	amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$	93
Tabela 24 -	Momento magnético teórico da rede estimado para cada sistema avaliado	95
Tabela 25 -	Medida dos parâmetros de histerese, obtidas a partir das curvas de histerese para as amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Previsão do consumo de biodiesel no Brasil	25
Figura 2:	Molécula de um triacilglicerídeo mostrando em vermelho o esqueleto básico de glicerol e as três cadeias de ácidos graxos.....	28
Figura 3:	Principais oleaginosas para produção de biodiesel por região brasileira.....	30
Figura 4:	Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel	30
Figura 5:	Soja, a principal matéria prima para produção de biodiesel...	31
Figura 6:	Sacas de soja por hectare.....	32
Figura 7:	(a) Glycine Max (vargem dos grãos da soja) e (b) Óleo de soja.....	34
Figura 8:	Fórmulas estruturais de alguns ácidos graxos	35
Figura 9:	Ácido linolênico (18:3)	35
Figura 10:	Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e uma molécula de ácido carboxílico graxo	37
Figura 11:	Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos	38
Figura 12:	Reação de esterificação.....	39
Figura 13:	Transesterificação de óleos vegetais	40
Figura 14:	Reação de produção do biodiesel pelo processo de transesterificação. *Triglicerídeos (TG), Diglicerídeos (DG) e Monoglicerídeos (MG).....	40
Figura 15:	Etapas do processo de produção de biodiesel	41
Figura 16:	Presença do catalisador na reação de transesterificação.....	44
Figura 17:	A energia potencial E_p depende da distância entre os átomos A e B. Há uma separação de equilíbrio, o comprimento de ligação, que corresponde à linha tracejada	49
Figura 18:	Atrações e repulsões entre dois átomos em aproximação.....	49
Figura 19:	Representação dos sítios: a) simetria tetraédrica, b) simetria octaédrica e c) arranjo cristalino cúbico de face centrada (CFC).....	50
Figura 20:	Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios A ou B.....	51
Figura 21:	Célula unitária da estrutura espinélio inverso. "A" é o íon metálico no sítio tetraédrico, "B" é o íon metálico no sítio octaédrico.....	54
Figura 22:	Estrutura molecular da uréia: (a) modelo 3D; (b) molécula.....	59
Figura 23:	Fotos reagentes utilizados	59
Figura 24:	Mistura redox de nitratos metálicos e combustível	60

Figura 25:	Fotos do produto obtido via síntese por reação de combustão	61
Figura 26:	Fluxograma do processo de obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com Cu^{2+}	62
Figura 27:	Fotografia do reator de aço inox para biodiesel	66
Figura 28:	Fotografia do cromatógrafo a gás	66
Figura 29:	Variação da temperatura da reação em função do tempo de reação para: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$; (e) $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão	67
Figura 30:	Fotografias da coloração da chama experimental de combustão para: (a) $x = 0,0$ – chama amarela e (b) $x = 0,4$ – maior dopagem com Cu^{2+} (esverdeada)	71
Figura 31:	Difratogramas de raios-X: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$	73
Figura 32:	Curvas de difração de raios-X para as amostras $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$	74
Figura 33:	Espectro na região do infravermelho para a ferrita $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$	80
Figura 34:	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$, obtidas via reação de combustão	82
Figura 35:	Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,0$: (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes	85
Figura 36:	Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,1$: (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes	85
Figura 37:	Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,2$: (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes	86
Figura 38:	Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,3$: (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes	86
Figura 39:	Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,4$: (a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes	87
Figura 40:	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,0 mol de Cu^{2+} ($x=0,0$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo), (e) mapeamento do Zn (vermelho)	88
Figura 41:	MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x=0,4$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo) (e) mapeamento do zinco (vermelho) e (f) mapeamento do Cu (azul)	89
Figura 42:	Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,0$	90
Figura 43:	Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,1$	90
Figura 44:	Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,2$	91
Figura 45:	Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,3$	91
Figura 46:	Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,4$	92

Figura 47:	Curvas de histerese M x H referentes as amostras: (a) x = 0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 0,3 e (e) x = 0,4, obtidas via reação de combustão	94
Figura 48:	Gráfico da conversão em éster metílico alcançada com o uso das amostras x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 0,3 e x = 0,4, como catalisadores	96
Figura 49:	Fotografias do comportamento da: (a) barra magnética antes do contato com as amostras, (b) amostra x = 0,0 mais retida pela barra e (c) amostra x = 0,3 menos retida pela barra	98

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

A	sítio tetraédrico;
Å	Angstrom;
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas;
AEHC	álcool etílico hidratado combustível;
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
AOCS	American Oil Chemists' Society;
B	sítio octaédrico;
BET	método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller;
BJH	teoria desenvolvida para determinar volume e tamanho de poro por Brunauer, Joyner e Halenda;
CEI	Comissão Executiva Interministerial;
CETENE	Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste;
cm	Centímetro;
cm³	centímetro cúbico;
CNNPA	Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos;
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética;
Co	cobalto;
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento;
Cu	cobre;
°C	graus Celsius;
D_{hkl}	diâmetro do cristalito;
D_{BET}	diâmetro da partícula calculado a partir do BET;
DRX	Difração de Raios-X;
DTA	Análise Térmica Diferencial;
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
EMO	Ésteres metílicos de óleo vegetal;
emu/g	unidade da magnetização de saturação;
EDX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva;
eV	elétron-volt;
Fe	ferro;
FID	detector por ionização de chama;
FM	ferromagnetismo;
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;
g	grama;
GG	Grupo de Gestão;
GEE	Emissões de Gases de Efeito Estufa;
GSMaC	Grupo de Síntese de Materiais Cerâmicos;
H	campo magnético;
h	hora;
Hc	campo coercitivo;
Hz	hertz;
IEE	Instituto Internacional de Economia;

ISMAOFD	Standard Methods of the Analysis of Oil, Fats and Derivates;
ISO	Organização Internacional para Padronização;
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry;
k	coeficiente de forma do cristalito;
KBr	brometo de potássio;
KHz	hertz;
La	lantânio;
LabSMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos;
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais;
m	metro;
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
mg	miligrama;
MHz	mega- hertz;
min	minuto;
mL	mililitro;
mm	milímetro;
Mn	manganês;
Mr	magnetização remanescente;
MT	metal de transição;
M	magnetização;
Ms	magnetização de saturação;
nm	nanometro;
Ni	níquel;
Nd	neodímio;
Oe	Oersted;
PNPD	Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel;
RPM	rotação por minuto;
S_{BET}	área superficial determinada pelo BET;
s	segundos;
Sm	samário;
TG	Termogravimetria;
TGA	Análise Termogravimétrica;
Tmax	temperatura máxima da reação;
UAEMa	Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais;
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande;
UV	ultra violeta;
WB	perdas magnéticas;
Zn	zinco;
μ	permeabilidade magnética;
μm	micrometro;
θ	ângulo de difração;
β	parâmetro do cristalito;
α	parâmetro do fitting;
ρ	densidade teórica;
χ	susceptibilidade magnética;
%	porcentagem.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Justificativa.....	20
1.2	Objetivo Geral.....	22
1.2.1	Objetivos Específicos.....	22
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
2.1	Biocombustível.....	23
2.2	Biodiesel no Brasil.....	25
2.3	Matérias-Primas para Biodiesel.....	27
2.3.1	Óleo de Soja.....	31
2.3.1.1	Aspectos Químicos e Bioquímicos do Óleo de Soja.....	33
2.4	Processos de Obtenção do Biodiesel	37
2.4.1	Transesterificação.....	39
2.4.2	Parâmetros Reacionais da Transesterificação.....	43
2.5	Catalisadores para Biodiesel.....	43
2.6	Ferritas.....	46
2.6.1	Estrutura Cristalina	48
2.6.2	Estrutura Espinélio.....	49
2.6.3	Aplicação das Ferritas em Catálise	51
2.6.4	Ferritas Ni-Zn: Estrutura e Propriedades.....	54
2.6.5	Obtenção de Ferritas Ni-Zn por Reação de Combustão	57
3	METODOLOGIA	59
3.1	Materiais.....	59
3.2	Métodos.....	60
3.2.1	Síntese dos Catalisadores	60
3.2.2	Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação	62
3.3	Caracterização dos Catalisadores.....	62
3.3.1	Difração de Raios-X (DRX).....	62
3.3.2	Análise química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	63
3.3.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	63
3.3.4	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET).....	63
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64

3.3.6	Análise Termogravimétrica (TG)	64
3.3.7	Teor de Carbono	64
3.3.8	Medidas Magnéticas	65
3.4	Produção do Biodiesel.....	65
3.4.1	Testes Catalíticos	65
3.4.2	Caracterização do Biodiesel	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação.....	67
4.2	Difração de Raios-X (DRX).....	72
4.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	78
4.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	80
4.5	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	82
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
4.7	Análise Termogravimétrica (TG)	89
4.8	Teor de Carbono	92
4.9	Medidas Magnéticas	93
4.10	Testes Catalíticos de Bancada	96
5	CONCLUSÕES	99
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A	121
	APÊNDICE B	123
	ANEXO I	125
	ANEXO II	127
	ANEXO III	129

1. INTRODUÇÃO

O interesse mundial na obtenção de energia renovável, obtido principalmente da biomassa, tem despertado o interesse de vários pesquisadores pelo desenvolvimento de combustíveis alternativos de origem vegetal para substituir combustíveis convencionais, o que é um desafio enfrentado em diversos países. Nesta linha de pesquisa, os óleos vegetais são fortes candidatos à substituição ao diesel de petróleo. O governo brasileiro consciente de tal necessidade, desde 2003 vem desenvolvendo uma intensa política de incentivo a produção de biodiesel. Para tanto criou uma Comissão Executiva Interministerial (CEI) e Grupo de Gestão (GG), responsáveis pela gênese de um novo programa brasileiro de biodiesel (RATHMANN et al., 2005; MATTEI, 2010).

Nesse contexto, o Brasil reúne amplas possibilidades de exercer maior controle sobre o custo de produção de matéria-prima para indústria de biodiesel, pois dispõe de uma grande variedade de oleaginosas, em função de diversidades edafoclimáticas (diversidade de solo e clima). Entre as alternativas tem-se majoritariamente a produção de soja, em que o Brasil responde pela condição de segundo maior produtor mundial. Além da soja, o algodão, mamona, o babaçu, o dendê, o buriti, o pinhão-manso são, entre outras, alternativas econômica e tecnicamente viáveis para produção de biodiesel (SAGPYA, 2006).

Os óleos vegetais como alternativas de combustíveis começaram a ser estudados no final do século XIX por R. Diesel. Estes óleos eram utilizados "*in natura*", porém, em geral, devido a sua alta viscosidade e baixa volatilidade quando injetados diretamente nos motores, eles provocam pobre atomização do combustível, combustão incompleta e deposição de carbono nos injetores e válvulas do motor, resultando em vários problemas operacionais deste motor, além do mais, o rendimento da potência do motor acaba sendo baixa, e como resultado da queima libera acroleína (propenal) que é tóxica (SANTOS, 2008).

Várias alternativas têm sido consideradas para melhorar o uso dos óleos vegetais em motores do ciclo diesel. Dentre elas alguns procedimentos reacionais são utilizados na obtenção de biodiesel, como transesterificação, esterificação, craqueamento, hidroesterificação e esterificação seguida de transesterificação (KHAN, 2002; SUAREZ et al., 2009).

A obtenção do biodiesel por reação de transesterificação é o processo mais usado e se dá pela inserção de três componentes, a saber: álcool (metanol e/ou etanol), óleo vegetal ou gordura animal e catalisador. Sendo assim, o biodiesel é considerado um combustível biodegradável formado por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (ésteres alquílicos). A molécula de óleo vegetal é formada por três moléculas de ácidos graxos ligadas a uma molécula de glicerina, o que faz dele um triglicerídeo, dessa forma o triglicerídeo correspondente reage com um álcool na presença de um catalisador, classificando assim a transesterificação como um procedimento relativamente simples (PARENTE, 2003; GERIS et al., 2007).

Assim, transesterificação nada mais é do que a separação da glicerina do óleo vegetal. Cerca de 20% de uma molécula de óleo vegetal é formada por glicerina. A

glicerina torna o óleo mais denso e viscoso, então durante o processo de transesterificação, a glicerina é removida do óleo vegetal, deixando o óleo mais fino e reduzindo a viscosidade. Nesse contexto, o biodiesel se define como uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, podendo ser usado em carros e qualquer outro veículo com motor diesel (KNOTHE et al., 2006).

Na transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol podem ser usados duas classes de catalisadores, os catalisadores homogêneos e os heterogêneos. A função dos catalisadores numa reação química é acelerar a velocidade da mesma, diminuindo a energia de ativação, onde esses compostos praticamente não se transformam ao final da reação. Ao contrário do que se possa imaginar, a temperatura não funciona como catalisador, pois apesar de, o aumento desta acelerar a reação, ela também propicia um aumento da energia do meio reacional e não uma diminuição da energia de ativação.

No processo catalítico usando catalisadores homogêneos, são usados catalisadores básicos (hidróxidos e alcóxidos) e catalisadores ácidos (ácidos inorgânicos). Na catálise homogênea, o catalisador permanece dissolvido no meio reacional, devendo ser removido após síntese, entretanto ele não é utilizado novamente, sendo material de descarte e provavelmente mais um agente de poluição do meio ambiente. Contudo, no processo catalítico envolvendo catalisadores heterogêneos, os mesmos não se dissolvem no meio e durante a reação ficando suportados em sólidos, de forma que podem ser recuperados (SOUZA et al., 2010). O uso de catalisadores homogêneos apresenta algumas desvantagens, por exemplo, o catalisador encontra-se na mesma fase dos produtos, o que facilita a corrosão do reator (catálise ácida), saponificação no meio reacional (catálise básica) e baixa atividade para a transesterificação usando-se alcoóis de massa molar mais elevada. Em escala industrial explora-se a utilização de catalisadores homogêneos básicos de metais alcalinos como hidróxido ou metóxido de sódio e/ou potássio. Entretanto, estes catalisadores apresentam o inconveniente de não serem recuperados no final do processo (SUAREZ et al., 2007).

Por outro lado, os catalisadores heterogêneos não apresentam essas desvantagens. A catálise heterogênea possibilita o uso de alcoóis de elevado peso molecular em reação de transesterificação de óleos vegetais, e em alguns casos, conseguem alcançar altos valores de conversão em sistemas, nos quais catalisadores homogêneos são inativos (HE e SCHOENUNG, 2002; SUAREZ et al., 2007). Também, os catalisadores podem ser reutilizados e conseqüentemente não serem descartados para o meio ambiente. Daí o interesse em substituir os catalisadores homogêneos pelos catalisadores heterogêneos, devido os procedimentos operacionais mais fáceis e a redução significativa da poluição ambiental (SCHUCHARDT, 2006).

Tal substituição vem se destacando mediante a utilização de materiais cerâmicos nanoestruturados, que vem sendo apontado como um novo ramo de utilização nos materiais já existentes, bem como na descoberta de novos materiais. Em especial, a utilização de nanopartículas cerâmicas em catálise heterogênea abre um leque de oportunidades científico-econômicas em função de alguns problemas em aberto, que cercam tal aplicação, como por exemplo, a determinação de métodos mais eficazes e baratos para sua obtenção em larga escala, bem como dos possíveis ganhos de escala

almeçados em novos processos industriais que empreguem catalisadores cerâmicos nanoestruturados (BRESSIANE et al., 2009).

Em escala de laboratório, vários métodos químicos inorgânicos têm sido desenvolvidos para síntese de catalisadores cerâmicos, visando principalmente, o controle de suas características (pureza, morfologia, tamanho médio das partículas e homogeneidade química), dentre eles a síntese por reação de combustão convencional (COSTA et al., 2007).

Entre as nanopartículas cerâmicas, os óxidos do tipo espinélio vêm sendo usados como catalisadores e suportes catalíticos, devido principalmente a estabilidade química e térmica, elevada resistência a ácidos e álcalis, alto ponto de fusão e elevada área superficial. Entre os materiais do grupo espinélio, a ferrita Ni-Zn, tem sido um material promissor para catalisar reação de combustão do metano, em combustores de gás natural (CUNHA, 2009). Podendo ser então de interesse em outros sistemas reacionais.

Deste modo, neste estudo foram testadas composições de ferrita Ni-Zn dopada com cobre como catalisador para biocombustível, levando em consideração a alta estabilidade térmica e química, associada ao custo inferior de produção destes óxidos quando comparado aos óxidos de metais nobres. Também o fato de que as ferritas tipo espinélio possuem uma grande mobilidade catiônica.

1.1 Justificativa

Na tecnologia da síntese de ferritas Ni-Zn em escala de laboratório, os principais desafios já foram superados, que seriam o desenvolvimento de novos métodos que gerassem produtos com partículas nanométricas e conseqüentemente com elevada área superficial. No entanto, quando se necessita destes materiais com características nanométricas em reprodução em escala piloto (bateladas), surge o maior desafio observado atualmente na tecnologia de nanocerâmicas e que precisa ser superado pelos engenheiros de materiais, e outras engenharias, a fim de garantir o desenvolvimento desse setor tecnológico. Isso não é fácil de ser obtido e vem exigindo muito esforço e dedicação dos pesquisadores para o desenvolvimento de tecnologias que superem esse obstáculo.

Outro fator relevante que justifica a proposta deste trabalho é que a obtenção em escala piloto de nanoferritas policristalinas, monofásicas, com elevada área de superfície, tamanho de poros controlados e com boas propriedades magnéticas e catalíticas é considerada complexa e difícil. Deste modo, o principal problema encontrado está no fato de que as propriedades necessárias destas ferritas para determinadas aplicações não são intrínsecas, mas sim extrínsecas, ou seja, são afetadas pelas condições de processamento, tais como, método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de aquecimento. Sendo assim, a ferrita não é completamente definida pela sua composição química e estrutura cristalina, requer conhecimento e controle dos parâmetros de processamento que possibilitam o controle de sua morfologia e estrutura.

Logo a seleção de um processo químico apropriado é conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade e alto desempenho. Assim, visando este controle morfológico e da estrutura é que a utilização do processo químico por reação de combustão tem se destacado em escala de laboratório como uma técnica promissora, simples (não utiliza equipamentos sofisticados), rápida (utiliza precursores que em alguns minutos reagem), formando a fase desejada. Enquanto que outras técnicas podem levar horas para a obtenção do produto final.

A possibilidade da reprodutibilidade destes materiais em escala piloto pela síntese de reação de combustão vislumbra inúmeras aplicações tecnológicas, além da catalítica, como aplicação dos mesmos na produção de biodiesel. As tecnologias que venham contribuir para acelerar o uso de biocombustíveis (como o biodiesel) oferecem enormes benefícios, uma vez que a produção e uso dos mesmos chegam a ser, nos dias atuais, até uma questão de sobrevivência, devido não colaborarem com a poluição ambiental e ecológica. Fato que desperta a preocupação mundial, em decorrência da poluição nas grandes cidades, que causam o efeito estufa.

O Brasil, principalmente a região Nordeste, apresenta uma grande potencialidade para a produção de biocombustíveis. A utilização do biodiesel na matriz energética brasileira encontra acentuada possibilidade, pois para a sua fabricação, as plantas industriais têm ampla flexibilidade em termos de tamanho e de matérias-primas empregadas, com pequena ou nenhuma necessidade de modificação, possibilitando que a produção desse combustível renovável se adapte às peculiaridades regionais do país e que se implante um programa não excludente.

Além de ganhos econômicos e sociais, como por exemplo, a auto-suficiência energética; mudanças dos preços relativos (petróleo x óleos vegetais); o fortalecimento do agronegócio; o desenvolvimento regional sustentado; geração de emprego e renda em áreas pouco desenvolvidas, gerando inclusão social; redução dos gastos com a importação do petróleo; melhoria da qualidade do ar; melhoria da saúde pública e substituição do combustível fóssil por combustível renovável.

As questões levantadas delineiam a justificativa e a relevância deste estudo, que é corroborada pelos resultados encorajadores, aliados ao crescimento dos materiais nanométricos e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais para aplicações já existentes e também novas aplicações, com custo relativamente baixo, e principalmente possibilidade de utilização de um produto tecnológico direcionado para a própria sociedade, no que diz respeito à preservação da vida e do meio ambiente, através da contribuição para produção do biodiesel, de forma a cumprir o verdadeiro papel da ciência, que deve ser o de promover o bem comum da sociedade em geral.

Com base neste contexto, pretende-se obter catalisadores heterogêneos ácidos a base de nanoferritas mistas de Ni-Zn dopadas com cobre, pelo método de síntese de reação por combustão, visando sua utilização no processo de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

1.2 Objetivo Geral

Obter catalisadores heterogêneos a base de ferritas Ni-Zn, pura e dopada com cobre, por meio do método de reação de combustão, visando sua utilização no processo de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

1.2.1 Objetivos Específicos

1. Sintetizar por reação de combustão amostras de ferritas Ni-Zn pura e dopadas com íons de Cu^{2+} em substituição aos íons de Ni^{2+} na rede do espinélio inverso, avaliando diferentes concentrações do dopante, como 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol;
2. Avaliar os parâmetros da síntese: tempo de reação, temperatura de reação, temperatura e coloração da chama de combustão;
3. Caracterizar as amostras por difração de raios-X (DRX), análise química por fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX), análise termogravimétrica (TGA), teor de carbono e espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
4. Caracterizar morfológicamente as amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e mapear os elementos presentes por EDS, análise textural para determinação da área superficial, tamanho de partícula e curvas de adsorção/dessorção, tamanho e distribuição dos poros (BET);
5. Caracterizar magneticamente as amostras para avaliação dos seus parâmetros magnéticos (coercividade, magnetização de saturação, campo remanente e área da curva de histerese);
6. Efetuar testes catalíticos de bancada para verificar a eficiência das amostras como catalisadores no processo de transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel e realizar análise por Cromatografia Gasosa.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Biocombustível

A questão dos recursos energéticos é um tema de interesse universal, tanto no contexto científico como tecnológico. É consenso entre estudiosos, autoridades, empresários e consumidores que o contínuo suprimento de energia pode propiciar um maior crescimento econômico e melhor qualidade de vida. Na maior parte dos trabalhos acadêmicos e relatórios governamentais a energia é claramente relacionada à segurança nacional e a estabilidade econômica global. O crescimento da demanda por energia tem pressionado o desenvolvimento de sistemas e tecnologias mais eficientes e a diversificação de fontes de suprimento, especialmente de energias limpas e renováveis. Às tradicionais fontes energéticas de carvão, petróleo e gás gradativamente somam-se, a outras fontes de energia como a nuclear, a elétrica, a eólica e a dos biocombustíveis (MASIERO e LOPES, 2008).

Tanto é verdade que só neste século, em menos de uma década, nunca se viram tantas reuniões oficiais dos agentes mantenedores da produção de bens manufaturados, como o demonstra, por exemplo, a realização da Rio+20, neste corrente ano de 2012, com a participação de representantes de mais de cem países, para discutir a necessidade de se utilizar mecanismos de energia limpa, bem como alternativas estratégicas para se manter o atual padrão intensivo de energia.

É estimado que a demanda projetada de energia no mundo será acrescida por volta de 1,7% ao ano, entre 2000 a 2030, de acordo com o cenário projetado pelo Instituto Internacional de Economia (IIE). Segundo essa análise, tem-se que, sem alteração da matriz energética mundial, os combustíveis fósseis corresponderiam a 90%, o que é bastante preocupante, haja vista que o mundo está cada vez mais temeroso com os impactos negativos que o uso de combustíveis fósseis causa sobre o sistema climático do globo. Vale salientar, que a matriz energética mundial hoje, tem participação total de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural. Seguindo essa avaliação, tem-se que o Brasil se destaca, entre as economias industrializadas, pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética, e essa condição deve-se ao fato de que o País é agraciado por alguns privilégios naturais, tais como: bacia hidrográfica propícia para a produção de eletricidade e também o fato de ser um país tropical que permite a produção de energia por meio da biomassa (FONTES e FONTES, 2010).

A substituição dos combustíveis fósseis tem sido motivada por fatores ambientais, econômicos e sociais, de sorte que é uma questão concernente a toda a sociedade. Por esse motivo, a procura por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas, visto que além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes. Nesse contexto, uma alternativa que se tem destacado é o uso de biocombustíveis.

Pode-se definir biocombustível como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa (TOLMASQUIM, 2003). Muitas propostas

têm surgido para tal substituição dos combustíveis fósseis, destacando-se o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e os biocombustíveis derivados de óleos ou gorduras, que surgem como uma promessa para substituição do óleo diesel, com especial destaque para o biodiesel (OLIVEIRA et al., 2008).

Na Tabela 1, estão apresentados os principais exemplos de biocombustíveis, dentre os quais está o biodiesel, um dos principais combustíveis obtidos a partir de óleos e gorduras.

Tabela 1 - Principais exemplos de biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria-prima	Processos de obtenção	Composição Química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	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 vários gases, essencialmente CO e H ₂
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: OLIVEIRA, 2008.

No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial nesses motores (SUAREZ et al., 2007).

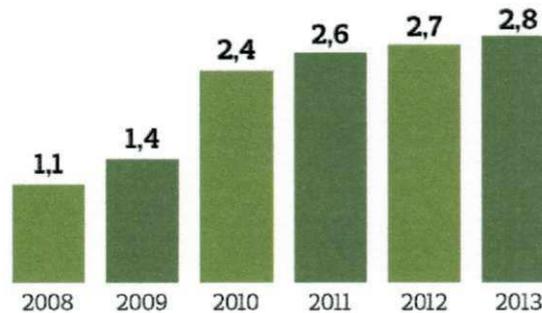
As crises de petróleo incentivaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, visando à substituição total ou parcial destes. De fato, o desabastecimento de petróleo no mercado mundial durante a Segunda Guerra Mundial fez com que pesquisadores de diversos países procurassem por alternativas, surgindo, na Bélgica, a idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Com o final da Segunda Guerra Mundial e a normalização do mercado mundial de petróleo, o biodiesel e o bioóleo foram temporariamente abandonados. A partir da década de 1970, com as sucessivas crises no mercado internacional do petróleo, o biodiesel retorna à cena como principal alternativa ao diesel. Atualmente em países como Brasil, França, Alemanha, Áustria e Estados Unidos, a produção e o uso comercial do biodiesel são uma realidade (OLIVEIRA et al., 2008).

Por exemplo, segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a indústria brasileira de biodiesel já passou da marca de 1

bilhão de litros de combustível produzido em 2010. A previsão é de 2,8 bilhões de litros até 2013 (Figura 1). Esses dados somam-se a realidade da ascensão que vem recebendo a produção e o uso de biodiesel, como promissora substituição aos combustíveis fósseis.

Figura 1 - Previsão do consumo de biodiesel no Brasil.
CONSUMO PREVISTO DE BIODIESEL (bilhões de litros)



Fonte: SOARES, 2011.

2.2 Biodiesel no Brasil

Devido à grande extensão territorial e ao seu clima propício a atividades agroindustriais, o Brasil é um país com grande potencial para exploração da biomassa para fins alimentício, químico e energético e, portanto, para a produção de biodiesel.

Como já exposto, atualmente a matriz energética do Brasil e a mundial é baseada em fontes não renováveis, como gás natural, carvão mineral e, principalmente petróleo. Após a crise energética na década de 70, em virtude de sucessivos aumentos no preço do petróleo e a iminência do esgotamento desta fonte de energia, aliado a uma consciência ambiental crescente, tornou-se emergencial o desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, baseada em combustíveis alternativos renováveis (GALEMBECK et al., 2009; GOLDEMBERG, 2009; VICHI e MANSUR, 2009).

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2% a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (FLEXOR et al., 2011).

Em 2004, a ainda chamada Agência Nacional do Petróleo (ANP) já havia especificado, através da Resolução 42, propriedades para o biodiesel comercializado no país bem como as técnicas analíticas para a sua caracterização (FLEXOR et al., 2011). Entre as propriedades, essa Resolução determinava a quantificação do teor de ésteres graxos, isto é, a pureza do biodiesel, sem, entretanto, fixar valor mínimo. O método cromatográfico com padronização interna e calibração por um ponto, descrito na norma europeia EN14103, foi adotado como técnica quantitativa (FAME, 2003).

Em março de 2008, a ANP publicou a Resolução nº 7 que estabelece 96,5% como a pureza mínima do biodiesel e aumenta a obrigatoriedade da adição de biodiesel no

diesel para 3% a partir de julho daquele ano (FLEXOR et al., 2011). A permissão legal de adicionar 5% de biodiesel no diesel de petróleo (B5) entrou em vigor em primeiro de janeiro de 2010, antecipada, portanto em 3 anos, uma vez que de conformidade com o disposto na Lei 11.097 de janeiro de 2005 que regulamentou o Programa Nacional do Biodiesel (PNPB), esse percentual entraria em vigor somente em 2013. Diante disso, percebe-se a dimensão à perspectiva de expansão da produção de biodiesel no Brasil. A Tabela 2 apresenta esses momentos de avanços.

Tabela 2 - Linha do tempo do biodiesel.

1893	O engenheiro alemão Rudolf C. K. Diesel desenvolve o primeiro motor a diesel do mundo, abastecido com óleo vegetal feito a partir de amendoim.
Década de 1920	No Brasil, o Instituto Nacional de Teologia INT, estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis a partir da palma, algodão e amendoim.
Década de 1970	A Universidade Federal do Ceará – UFCE desenvolve pesquisas sobre fontes alternativas de energia que culminaram com a revelação de um novo combustível: o biodiesel.
Década de 1980	Registro da primeira patente mundial do biodiesel obtida pelo Prof. Expedito Parente da UFCE – Patente “PI-8007959”.
Década de 1990	No começo dos anos 1990, é iniciado na Europa o processo de industrialização do biodiesel. Na ocasião, o principal mercado produtor e consumidor desse biocombustível em grande escala já era aquele continente.
2004	Foi lançado em 06 de dezembro o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB. Foram se sucedendo edições de Leis, Atos Normativos e Regulamentos que formam todo o arcabouço legal que norteia as iniciativas do biodiesel no Brasil.
2005	Em janeiro é publicada a Lei nº 11.097 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A partir dessa publicação, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas ao biodiesel. Realização do 1º leilão. Adição facultativa de 2% do biodiesel no diesel.
2008/2009	Início da obrigatoriedade da mistura de 2% de biodiesel no diesel. Em junho de 2008 é autorizado o aumento para 3% (Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE). Em julho de 2009, entrou em vigor a adição de 4% de biodiesel.
2010	A partir de primeiro de janeiro de 2010, resolução CNPE, nº 6/2009, permitiu a adição de 5% biodiesel no diesel, publicado no Diário Oficial de 18 de fevereiro de 2009.

Fonte: UBRABIO, 2009, com atualização da Embrapa.

É conhecido que a região semi-árida do Brasil abrange quase todos os estados da Região Nordeste. É uma região que apresenta boas condições para o cultivo de várias plantas oleaginosas (como soja, algodão, pinhão manso, mamona, entre outras) devido à sua temperatura climática. No Estado da Paraíba, o biodiesel figura-se como uma atrativa aplicação para transformação dessa biomassa em energia, agregando valor a matérias-primas como algodão, pinhão manso, coco, mamona (BELTRÃO et al., 2009; LIMA, 2007).

Ademais, o biodiesel possui grande importância estratégica para todos os Estados brasileiros. Economicamente porque diminui a demanda pelo diesel de origem fóssil e, portanto, a dependência externa desse derivado de petróleo. Ambientalmente é vantajoso devido à diminuição da emissão dos gases do efeito estufa, quando se considera todo o ciclo de produção e uso do biodiesel e do diesel. E socialmente, por aumentar as possibilidades de geração de emprego e renda em todas as regiões

brasileiras, favorecendo a desconcentração urbana e industrial e ampliando as oportunidades para desenvolvimento regional e da agricultura familiar (SOARES, 2011).

Diante dessa importância e considerando que o percentual do biodiesel na mistura com diesel poderá passar, em curto tempo, a 7% e posteriormente a 10%, novos processos são frequentemente propostos para obtenção de biocombustível. As pesquisas crescem velozmente na busca por novos catalisadores, novas rotas e novas fontes de oleaginosas, considerando o teor de ácidos graxos nas matérias-primas, a eficiência na extração e as possibilidades de regionalização da produção (SOARES, 2011).

É dentro deste contexto que o biodiesel vem assumindo especial destaque e valorização crescente, na medida em que a sua produção é capaz de harmonizar razões de caráter ambiental, econômicas, sociais e estratégicas.

2.3 Matérias-Primas para Biodiesel

A expansão da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira é favorecida pelo aproveitamento dos recursos naturais com presença expressiva justificada pela posição geográfica, áreas disponíveis, condições edafoclimáticas além das técnicas agrícolas e do agronegócio já consolidado. Por esse motivo o Brasil é um produtor de expressão em produtos agrícolas que geram grandes quantidades de biomassa, que por sua vez, é conceituada a partir do ponto de vista energético, como sendo todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, tanto vegetal como animal, que pode ser utilizada na produção de energia (MARCONATO e SANTINI, 2008).

A agricultura de energia no país provém, entre outras, de fontes principais de biomassa: as provenientes de cultivos ricos em carboidratos ou amiláceos, que geram o etanol; as de lipídios vegetais e animais, que geram o biodiesel; a madeira, que pode gerar o metanol. A utilização da energia da biomassa é considerada estratégica para o futuro, pois é uma fonte renovável. No Brasil, em particular, mais de um quarto da energia usada tem origem vegetal (ABREU et al., 2010).

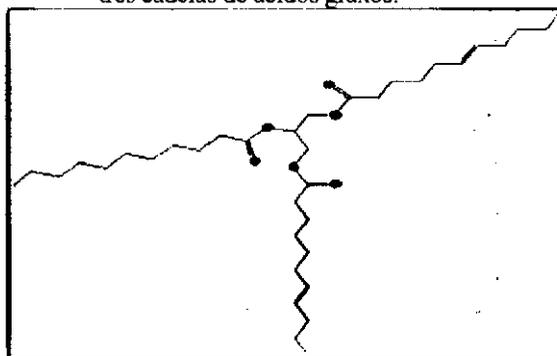
Então, o biodiesel é definido como o produto da reação de gordura animal ou vegetal com álcool (ou transesterificação). Tecnicamente podemos dizer que dos triglicerídeos presentes nessas matérias graxas (óleos vegetais ou animais), ésteres monoalquílicos (como os ésteres de etila e de metila) são produzidos pela reação com um álcool primário (etanol ou metanol) em meio preferencialmente alcalino. Esses ésteres também podem ser obtidos a partir de ácidos graxos livres, mas, nesse caso, a reação é de esterificação, e sua condução deve ser em meio preferencialmente ácido (SOARES et al., 2012; JARDINE et al., 2009).

Os óleos vegetais possuem composições químicas muito semelhantes, em geral, os óleos vegetais brutos, segundo Ramos et al., (2003), apresentam grandes quantidades de substâncias como proteínas, fosfolipídios, ceras, carotenóides, produtos de auto-oxidação, cinzas e impurezas. Esses compostos podem dificultar o processo de transesterificação e podem levar à formação de produtos indesejados durante o processo de síntese. Basicamente existem duas grandes classes de componentes: os glicerídeos e

os não-glicerídeos. Os glicerídeos, também conhecidos como triglicerídeos, ou triacilglicerídeos, são definidos quimicamente como ésteres de ácidos graxos e gliceróis. Essa nomenclatura indica que um triglicerídeo é formado de uma molécula de glicerol e até 3 moléculas de ácidos graxos que ao receberem um grupo alquila formam ésteres, como ilustra a Figura 2.

A estrutura molecular dos ésteres alquílicos (biodiesel) varia segundo as características estruturais dos triglicerídeos dos óleos vegetais (Figura 2). O tamanho e o número de insaturações da cadeia carbônica são fatores determinantes de algumas propriedades do biodiesel. Como exemplo, observa-se que a elevação do número de cetano, do calor de combustão (medida do conteúdo energético) e dos pontos de fusão e de ebulição do combustível são reflexos do aumento no comprimento da cadeia carbônica dos ésteres. Já o aumento no número de insaturações ocasiona uma diminuição da estabilidade oxidativa, além de reduzir os valores de calor de combustão, do número de cetano e dos pontos de fusão e de ebulição. Mas, por outro lado, uma cadeia mais insaturada eleva a fluidez (parâmetro relacionado com a viscosidade e a cristalização) do combustível (SILVA, 2005).

Figura 2 - Molécula de um triacilglicerídeo mostrando em vermelho o esqueleto básico de glicerol e as três cadeias de ácidos graxos.



Fonte: SILVA, 2005.

Com relação à parte não-glicerídica, os ácidos graxos livres podem ser predominantes em muitos óleos, representando menos de 1% e até aproximadamente 30% (m/v) do óleo bruto. São compostos formados por uma cadeia carbônica de onde deriva a propriedade lipossolúvel e por um grupo carboxila terminal que provoca propriedades ácidas. Os ácidos graxos mais conhecidos são aqueles com comprimento de cadeia entre 12 e 22 átomos de carbono. Os mesmos reagem com as bases iônicas formando sabões, sendo um inconveniente para a produção de biodiesel (SILVA, 2006). Ainda no que se refere à parte não-glicerídica dos óleos vegetais, de acordo com Kucek (2004), temos um importante grupo: os fosfatídeos, os quais correspondem a moléculas de glicerol esterificadas com ácidos graxos e ácidos fosfóricos (H_3PO_4).

A maioria dos ácidos graxos saturados (com mais de 12 carbonos) apresenta maiores pontos de fusão em relação aos ácidos graxos insaturados (18 a 20 carbonos). Isto está diretamente ligado à proporção de grupos alquílicos saturados presentes nos triglicerídeos. Sabe-se ainda que a viscosidade aumenta na medida em que aumentam o

comprimento das cadeias dos triglicerídeos e, diminui quando aumenta a instauração (MORETTO e FETT, 1998).

A diferença marcante entre óleos de origem animal e os de origem vegetal está no fato de que os primeiros possuem alto teor de ésteres saturados, possuindo, dessa forma baixos valores de índice de iodo. Isso parece contribuir para o favorecimento de altos valores de índice de saponificação, sendo um bom indicativo de qualidade. No entanto, estes altos índices de saturação conduzem a altas temperaturas de congelamento, o que levaria a possíveis problemas de entupimento dos bicos injetores dos motores. Sendo assim, de acordo com Moretto e Fett, (1998), a resolução número 20/77 do CNNPA (Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos), define um ponto de fusão de 20°C como temperatura limite, classificando como gordura animal quando o ponto de fusão situa-se acima desse valor e, como óleos quando o ponto de fusão situa-se abaixo desse valor (ALVES e SERRA, 2010).

Outra importante fonte de matéria-prima para a fabricação de biodiesel são os óleos de fritura, pois esse tipo de reaproveitamento não só retiraria do meio ambiente um poluente, como também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. No entanto, estes óleos são submetidos a temperaturas da ordem de 180 a 200°C, acarretando assim a sua degradação térmica por duas vias principais: a rancidez hidrolítica (em que a reação do grupo funcional éster com água gera ácidos graxos) e a rancidez oxidativa (na qual as ligações duplas reagem com o oxigênio do ar formando monômeros cíclicos e não cíclicos, hidrocarbonetos poliaromáticos, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e outros compostos de alta massa molecular, os quais podem ser cancerígenos, irritantes gastrointestinais e destruidores de vitaminas) (ALVES e SERRA, 2010).

Segundo Alves e Serra (2010), quando os parâmetros físico-químicos (teor de acidez, índice de peróxidos e índice de saponificação) são devidamente monitorados e corrigidos através de procedimentos de filtração simples e pré-transesterificação, usando bicarbonato de sódio e metanol, ou pela via ácida, usando ácido clorídrico e metanol, com o objetivo de reduzir a acidez e torná-lo apto para a produção de ésteres alquílicos de boa qualidade, estes compostos indesejáveis não inviabilizam a utilização dos óleos de fritura para a produção de biodiesel.

O Brasil por sua extensão territorial e sua localização geográfica possui características favoráveis para o cultivo de variadas culturas oleaginosas com potencial para produção de biodiesel. As principais matérias-primas para a produção nacional são: soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, mamona, babaçu, palma (dendê) e macaúba, entre outras oleaginosas existentes no país. E como já citado antes, o combustível também pode ser obtido a partir de óleos residuais e de gorduras animais (JARDINE et al., 2009). A Figura 3 ilustra as principais oleaginosas para produção de biodiesel por região brasileira.

Figura 3 - Principais oleaginosas para produção de biodiesel por região brasileira.

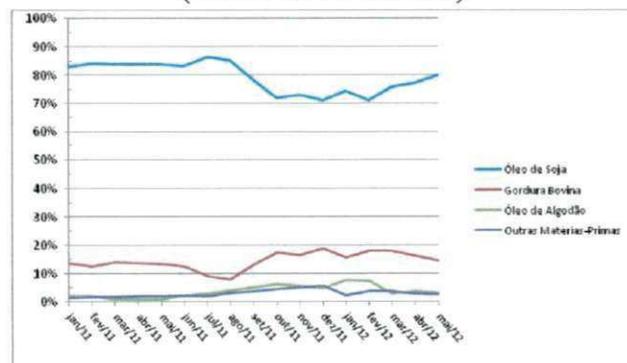


Fonte: REVISTA GLOBO RURAL, 2010.

Em cada Estado e região do país, está sendo avaliado o desenvolvimento das cadeias produtivas de diferentes óleos vegetais. Para a região Norte: soja, dendê, babaçu e gordura animal; para o Nordeste: soja, babaçu, mamona, dendê, algodão, coco, gordura animal e óleo de peixe; para a região Sul: soja, colza, girassol, algodão, gordura animal e óleo de peixe; e, para o Sudeste: soja, mamona, algodão, girassol, gordura animal e óleo de peixe (JARDINE et al., 2009).

Como se percebe, a soja está presente como principal matéria-prima básica para produzir biodiesel no Brasil. Estudos indicam que nos próximos anos a soja deverá continuar sendo a principal matéria-prima usada na produção de biodiesel, mas, por se tratar de uma *commodity*, cujas variações de preços são impostas pelo mercado internacional, especialistas reforçam a necessidade de garantir a produção de outros óleos vegetais, de maneira que a cadeia de biodiesel não seja desabastecida, já que as estimativas revelam que o consumo no mercado interno atingirá 3,1 bilhões de litros em 2020 (SOARES, 2011). A Figura 4 confirma a liderança que a soja vem assumindo como principal matéria-prima para biodiesel, de acordo com Boletim publicado em Junho do corrente ano pela ANP.

Figura 4 - Principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (Janeiro/2011 a Maio/2012).

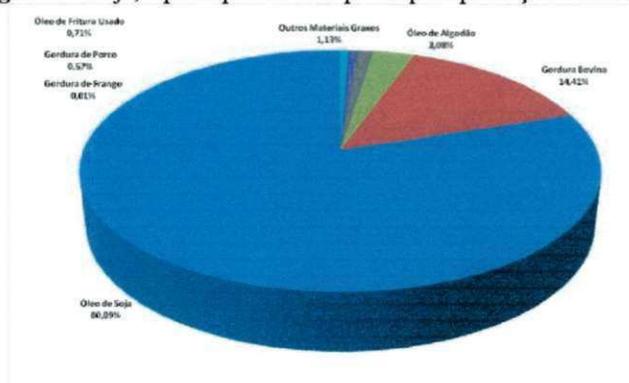


Fonte: ANP, 2012.

2.3.1 Óleo de Soja

As matérias-primas são sem sombra de dúvida, a questão mais importante a ser considerada em qualquer estudo ou análise que se tente fazer, com relação ao desenvolvimento da produção e conseqüentemente do uso do Biodiesel. A soja por sua vez, se destaca como principal matéria prima contribuindo com cerca de 80% do óleo produzido (Figura 5) e, a previsão é de que essa situação, como mencionado antes, não se modificará nos próximos anos. Essa cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial, sendo que no ano de 2010 o Brasil, foi o segundo maior produtor mundial dessa oleaginosa (GOES et al., 2010).

Figura 5 - Soja, a principal matéria-prima para produção de biodiesel.



Fonte: ANP/Maio 2012.

A cultura da soja atingiu 129 anos de presença no Brasil em 2011. A exploração da oleaginosa iniciou-se no sul do país e hoje já é encontrada nos mais diferentes ambientes, retratado pelo avanço do cultivo em áreas de Cerrado. Nos anos 80, a soja liderou a implantação de uma nova civilização no Brasil Central (principalmente nos estados de Goiás e Mato Grosso), levando o progresso e o desenvolvimento para regiões despovoadas e desvalorizadas.

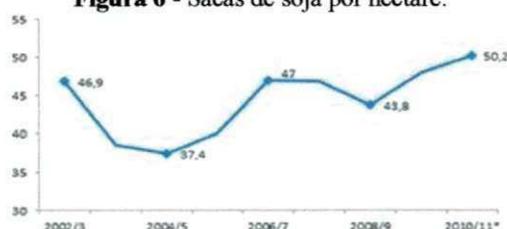
A expansão continua em novos territórios do Cerrado, estabelecendo uma nova fronteira agrícola chamada de Mapitoba - Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia (no Norte e Nordeste do país), além do leste de Mato Grosso, o maior produtor de soja do Brasil. Segundo o levantamento da safra brasileira de grãos 2009/10, divulgado pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), as colheitas alcançaram a produção recorde de 68,68 milhões de toneladas em 23,6 milhões de hectares cultivados. Na safra 2010/11 foi divulgado que a soja poderia vir a bater um novo recorde de produção no Brasil, atingindo mais de 70 milhões de toneladas em uma área de aproximadamente 24 milhões de hectares (CONAB, 2011).

No país, é conhecido o fato de que o crescimento da cultura da soja esteve sempre associado aos avanços científicos e a disponibilização de tecnologias ao setor produtivo, tais como, a mecanização e a criação de cultivares altamente produtivas adaptadas às diversas regiões, o desenvolvimento de pacotes tecnológicos relacionados ao manejo de

solos, ao manejo de adubação e calagem, manejo de pragas e doenças, além da identificação e solução para os principais fatores responsáveis por perdas no processo de colheita. O cenário otimista de um país que tem para onde e como crescer a sua produção, projeta um salto produtivo na cultura de mais de 40% até 2020, enquanto que nos Estados Unidos, o crescimento no mesmo período deverá ser no máximo de 15%. Levando em consideração essa projeção, estima-se que o Brasil atingirá uma produção de mais de 105 milhões de toneladas, o que o faria, isoladamente, o maior produtor mundial dessa *commodity* (VENCATO et al., 2010).

Estimativa que caminha para se realizar antes mesmo do tempo esperado, pois segundo dados da Agência Rural, a produtividade média brasileira já atingiu 50,2 sacas por hectare na safra 2010/11, como apresentado na Figura 6 abaixo, superando o recorde dos EUA que ocorreu em 2009/10, quando os produtores norte-americanos atingiram 49,3 sacas. E ainda considerando uma safra com potencial para atingir entre 73 e 75 milhões de toneladas, acima da previsão do USDA (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos) de 72,5 milhões. A safra 2010/11 foi oficialmente estimada em 73,6 milhões de toneladas, um aumento de quase 5 milhões de toneladas na comparação com a anterior, com produtores obtendo produtividades recordes por conta de condições quase ideais de clima e com um crescimento de 700 mil hectares na área plantada, para 24,15 milhões de hectares (AR, 2011; USDA, 2011).

Figura 6 - Sacas de soja por hectare.



Fonte: CONAB, USDA, 2011.

Cerca de 90% da produção de óleo vegetal e farelo protéico no Brasil são oriundos da soja. O que significa que a indústria esmagadora brasileira é fortemente dependente dessa cultura, por ser a única oleaginosa produzida em escala no país. Portanto, sua utilização é essencial para as fases de implantação do Programa Brasileiro de Biodiesel (B2 até B100). O principal insumo para a produção do biodiesel é o óleo vegetal e, atualmente, apenas o óleo de soja está disponível para produzir grandes quantidades de biodiesel no país. O consumo de biodiesel está crescendo gradualmente, e é estimado que em 2020 o Brasil deva colher em torno de 105 milhões de toneladas de soja. Processada localmente, o País poderá contar com 20 milhões de toneladas de óleo de soja (AMARAL, 2009).

O Brasil tem potencialidade para produzir biodiesel sem ampliação de fronteiras agrícolas e preservando as áreas atuais de florestas, simplesmente adotando as políticas de incentivo à preservação ambiental e os métodos de uso racional do solo. Vale ressaltar ainda que, a produção de oleaginosas para biodiesel não substitui as culturas

alimentares, pesquisadores mostram que ele é um combustível que contribui para a oferta de alimentos, visto que as oleaginosas, como a soja, são compostas por uma parte protéica e outra de óleo (CAMPOS e CARMÉLIO, 2009).

Depois da extração do óleo, no processo de produção do biodiesel, sobram a torta ou farelo, que são fartamente utilizados na alimentação animal, para geração de fontes de proteína como carne e leite. No caso da soja, cada metro cúbico de biodiesel gera cerca de 4 toneladas de farelo de soja, que convertidos pelo animal, produzem cerca de 430 Kg de carne bovina. Pelo volume crescente da produção de biodiesel no Brasil torna-se possível calcular a disponibilidade interna de fontes protéicas alimentares e o resultado no aumento de carne ou de leite, com valor agregado, muito maior do que o grão de soja (CAMPOS e CARMÉLIO, 2009).

Segundo Dall'agnol (2007), existem diversos aspectos condicionantes destas preferências, dentre eles a consolidada estrutura produtiva da soja; as tecnologias bem definidas e modernas de produção; as amplas redes de pesquisa; o relativo rápido retorno do investimento (ciclo de 4 a 5 meses); é um dos produtos mais fáceis para vender, porque são poucos os produtores mundiais (EUA, Brasil, Argentina, China, Índia e Paraguai), pouquíssimos os exportadores (EUA, Brasil, Argentina e Paraguai), mas muitíssimos os compradores (todos os países), resultando em garantia de comercialização a preços sempre compensadores; a soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização e o fato do biodiesel à base de soja não apresentar qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios.

Isso se deve ao fato de que o óleo de soja, assim como de girassol e canola, o grau de insaturação das suas moléculas permite bom nível de fluidez do biodiesel produzido, mesmo em regiões de mais altas latitudes e em época de inverno. Já os óleos de palma e mamona e as gorduras animais em geral (sebo bovino, gordura de frango ou de porco, etc.), por apresentarem uma estrutura molecular predominantemente saturada, possuem fluidez limitada, o que dificulta seu uso em regiões mais afastadas dos trópicos durante o período de inverno (HIRAKURI et al., 2010).

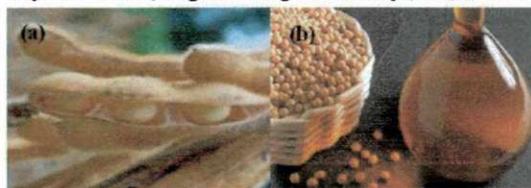
2.3.1.1 Aspectos Químicos e Bioquímicos do Óleo de Soja

A soja (*Glycine Max*) é um vegetal com elevado teor protéico e energético, é uma das mais importantes culturas agrícolas brasileiras (GUEDES, 2007). Segundo Mendes et al., (2004), o grão de soja, Figura 7, é composto por, aproximadamente, 17 a 18% de óleo e 35 a 37% de proteína bruta de elevado valor biológico, com composição em aminoácidos essenciais favorável à alimentação de aves e suínos, mas deficiente em metionina e treonina.

Em meados do primeiro milênio a soja surgiu como importante nutriente, desde então se tornou uma matéria-prima muito importante para vários produtos do nosso dia-a-dia. Dentre as etapas do processo de produção do óleo vegetal da soja, destacam-se a pré-limpeza, o cozimento, a extração do óleo, a destilação da miscela e o refino do óleo de soja. Uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais, linoléico e linolênico, além de

oléico (24%), o óleo de soja possui em sua estrutura, aproximadamente 40 a 60% de ácidos graxos tri-insaturados, 30 a 35% de di-insaturados e 5% de mono-insaturados.

Figura 7 - (a) Glycine Max (vargem dos grãos da soja) e (b) Óleo de soja.



Fonte: REVISTA GLOBO RURAL, 2010.

A extração de óleo de uma oleaginosa, parte obviamente de uma planta oleaginosa. E após sua extração, sobram resíduos que podem ser reutilizados tanto para aplicações alimentares humanas, como para enriquecimento de rações animais, e também para aplicações industriais (como saponificação, fabricação de glicerina e como matéria-prima para o biodiesel) (PINHEIRO et al., 2009).

Sua composição é centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$ - 10%), esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$ - 4,5%), oléico ($C_{18}H_{34}O_2$ - 24%), linoléico ($C_{18}H_{32}O_2$ - 50%), linolênico ($C_{18}H_{32}O_2$ - 7%), como apresentado na Tabela 3, e ainda tocoferol (Vitamina E).

Tabela 3 - Composição do óleo de soja quanto aos ácidos graxos.

Nº DE CARBONOS	Ácidos Graxos	Concentração (%)	Peso Molecular	Índice Acidez	Ponto Ebulição	Ponto Fusão
C 12:0	Láurico	0,1 (máx)	200,31	280	170	43,6
C 14:0	Mirístico	0,2 (máx)	228,37	240	190	53,8
C 16:0	Palmítico	9,9 - 12,2	256,42	219	210	62,9
C 16:1 (9)	Palmitoléico	Traços - 0,2	---	---	---	---
C 18:0	Esteárico	3,0 - 5,4	284,47	197,5	226	69,9
C 18:1 (9)	Oléico	17,7 - 26,0	282,46	198,5	---	4
C 18:2 (9,12)	Linoléico	49,7 - 56,9	280,44	181	---	5
C 18:3 (9,12,15)	Linolênico	5,5 - 9,5	278,42	273,5	---	11
C 20:0	Araquídico	0,2 - 0,5	312,52	179	240	72,5
C 20:1 (5)	Gadoléico	0,1 - 0,3	---	---	---	---
C 22:0	Behêmico	0,3 - 0,7	340,58	164,5	257	80,2
C 22:1	Erúico	0,3 (máx)	338,56	75	---	33,5
C 24:0	Linocérico	0,4 (máx)	368,63	152	272	84,2

Estes ácidos graxos, cuja proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compõem mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo e tal característica é relativamente constante para a grande maioria dos óleos comerciais disponíveis no mercado (CASTILHO, 2005).

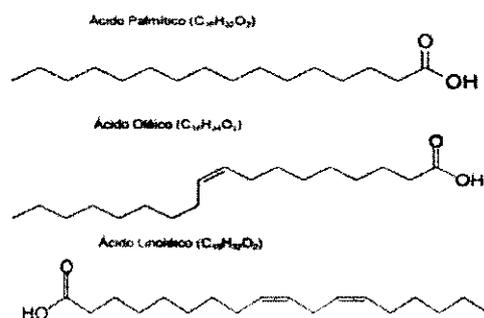
Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e localização das insaturações, frequentemente assumindo configuração do tipo cis (Z). A configuração cis da ligação dupla confere à cadeia do ácido graxo uma rigidez estrutural que influencia na sua organização molecular com a redução de suas forças intermoleculares atrativas. Por isso, os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão menores que observados para os seus análogos saturados (BRUICE, 2006).

Com baixa taxa de óleos saturados, o óleo da soja é um composto lipídico extraído do produto macerado e que representam 18 a 20% da composição nutricional da soja, sendo que encontramos a predominância de poliinsaturados (58%), monoinsaturados (23%) e pouca participação de saturados (15%). Os ácidos graxos insaturados ainda são classificados conforme a localização da dupla ligação (PINHEIRO et al., 2009):

- Ômega 3 - Linolênico;
- Ômega 6 - Linoléico e Araquidônico;
- Ômega 9 - Oléico e Palmitoléico.

Esta classificação é importante, pois cada um destes tipos de ácidos graxos possui efeitos diversos em nosso corpo. As estruturas de alguns deles estão na Figura 8.

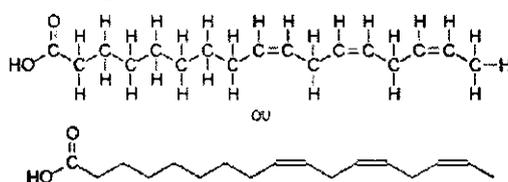
Figura 8 - Fórmulas estruturais de alguns ácidos graxos.



Fonte: PINHEIRO, 2009.

Uma questão peculiar da soja baseia-se em sua estabilidade, uma vez que, apesar de conter alto teor de tocoferol (vitamina E) substância que contribui para estabilidade de compostos, sua estabilidade a altas temperaturas é baixa, dado que, o óleo também possui um conteúdo significativo de ácido linolênico (Figura 9).

Figura 9 - Ácido linolênico (18:3)



Fonte: MORETTO, 1998.

A soja, que é uma oleaginosa, possui em média 40% de proteínas, 20% de lipídios, 5% de minerais e 34% de carboidratos (açúcares como glicose, frutose e sacarose), fibras e oligossacarídeos como rafinose e estaquiose. Ela não possui amido e suas vagens podem conter até quatro sementes. Tanto a soja em grão como os produtos derivados como a farinha (kinako), o tofu (queijo de soja), o extrato solúvel ("leite"), o óleo de soja, a proteína texturizada (PTS ou "carne" de soja) e o missô possuem as

isoflavonas. O que varia é a concentração da substância, que é influenciada pelos processos industriais a que é submetida (RAMOS, 2004).

Em cada 100 gramas de grãos é encontrado 230 mg de cálcio, 580 mg de fósforo, 9,4 mg de ferro, 1 mg de sódio, 1900 mg de potássio, 220 mg de magnésio e 0,1 mg de cobre, dentre outros compostos. A Tabela 4 apresenta o teor de ácidos graxos na semente de soja.

Tabela 4 - Composição da semente de soja em aminoácidos.

Aminoácido	Grão de Soja
Histidina	29,2
Isoleucina	53,1
Leucina	88,5
Lisina	59,6
Metionina + Cistina	28,7
Fenilalanina + Tirosina	109,3
Treonina	46,3
Triptofano	11,2
Valina	57,2
EAE (%)*	101,8

*EAE (%): Escore de aminoácidos essenciais.

Algumas especificações técnicas do óleo de soja, tais como, as características físico-químicas do óleo de soja de acordo com a legislação, a composição de ácidos graxos segundo a legislação e as especificações do óleo de soja vegetal *in natura* e do óleo diesel, são apresentadas nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente.

Tabela 5 - Características físico-químicas do óleo de soja de acordo com a legislação.

Índices	Unidades	Valores de Referência
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,916 - 0,922
Índice de Refração (25°C)	-	1,465 - 1,475
Índice de Iodo	g I ₂ / 100g	120 - 141
Índice de Saponificação	mg KOH/g	180 - 200
Matéria Insaponificável	%	< 1,0%
Acidez, óleo refinado	g ácido oléico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oléico/100g	< 2,0
Índice de Peróxido	meq/kg	< 10,0

Valores de Referência: The United States Pharmacopeia - USP 27, RDC N°482, de 23/09/1999, ANVISA.

Tabela 6 - Composição de ácidos graxos segundo a legislação.

Ácidos Graxos	Estrutura	Valores de referência (%)
-	C<14	< 0,1
Ácido Mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido Palmítico	C16:0	7,0 - 14,0
Ácido Palmitoléico	C16:1	< 0,5
Ácido Esteárico	C18:0	1,4 - 5,5
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	19,0 - 30,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido Linolênico (ômega 3)	C18:3	4,0 - 11,0
Ácido Araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido Eicosenóico	C20:1	< 1,0
Ácido Behêmico	C22:0	< 0,5

Valores de Referência: RDC N°482, de 23/09/1999, ANVISA.

Tabela 7 - Especificações do óleo de soja vegetal *in natura* e óleo diesel.

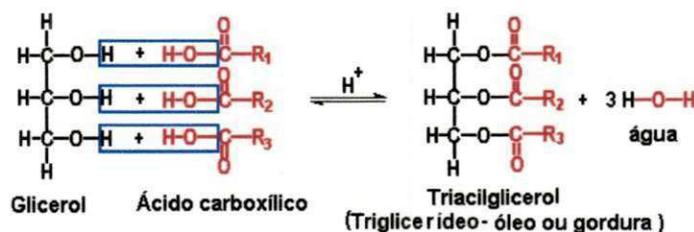
Características	Soja	Óleo Diesel
Poder Calorífico (Kcal/kg)	9432	10950
Ponto de Névoa (°C)	13	0
Índice de Cetano	4036	3940
Densidade a 25°C	0,9118nd	0,8497*
Viscosidade a 37,8°C (cSt)	36,8	2,0 - 4,3
Destilação a 90% (°C)	370	338
Teor de Cinzas (%)	0,01 nd	0,014

*A densidade do Óleo Diesel comercial foi determinada a 20 °C.

2.4 Processos de Obtenção do Biodiesel

O conhecimento das composições químicas das matérias-primas é determinante para um perfeito entendimento das tecnologias de obtenção de biodiesel. Os óleos vegetais e animais aparecem como as principais fontes de obtenção de biodiesel devido à presença da função éster na proporção de três partes para cada molécula de óleo (triglicerídeo) como representado pela Figura 10, o que confere a possibilidade de reduzir a viscosidade através do processo conhecido como transesterificação. Além disso, a qualidade do biodiesel produzido depende enormemente da composição química dos óleos utilizados. Essa mesma composição deve variar de acordo com a origem do óleo vegetal, se é obtido a partir de resíduos de frituras ou de origem animal e ainda quanto ao tipo de oleaginosa e seus tratos culturais, condições de clima e adubação, além de outros fatores.

Figura 10 - Triglicerídeo: produto da formação entre uma molécula de glicerol e uma molécula de ácido carboxílico graxo.



Fonte: PINTO, 2005.

A propósito, os ésteres de óleos vegetais são os melhores substitutos para o diesel mineral, porque eles não exigem nenhuma modificação no motor diesel, nem mesmo o desenvolvimento de um sistema em particular para assegurar a sua distribuição aos consumidores e, têm alto rendimento energético. Além disso, os óleos vegetais não contêm fixadoras de energia solar (PINTO et al., 2005). Porém, Silva (2005) relatou que a utilização direta dos óleos vegetais ou da mistura óleo diesel/óleo vegetal por Rudolph Diesel possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como o odor desagradável devido à formação da acroleína ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), uma substância altamente nociva à saúde. Adicionalmente, a utilização dos óleos vegetais puros em motores do ciclo diesel provoca igualmente a carbonização na cabeça

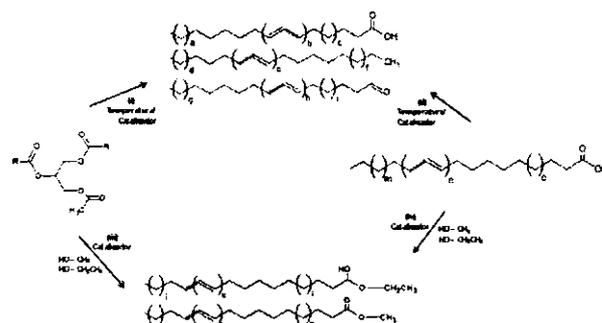
do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo de cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas (ALBUQUERQUE, 2006).

A diversidade molecular entre o óleo diesel e os óleos vegetais, é a principal responsável pela diferença nas propriedades desses dois grupos de substâncias. Por isto, enquanto o óleo diesel apresenta um número de carbono entre C10-C22, os óleos vegetais, que são tri ésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos apresentam cadeias com números de carbono variando de C10-C18. Este fato explicaria, entre outros, porque os óleos vegetais possuem massa molecular cerca de três vezes maior que a do óleo diesel. O óleo diesel além de ser proveniente de fonte não renovável, é também fonte de elevada poluição ambiental, devido isso, inúmeros estudos são desenvolvidos no sentido de se encontrar soluções para reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE). O biodiesel aparece como potencial substituto, pois quando utilizado puro, permite a redução desses gases da ordem de 60 a 70% para os ésteres metílicos de óleo vegetal (EMOV) em relação ao óleo diesel (DANTAS, 2006).

Como visto antes, fatores ambientais, econômicos e sociais favoreceram o desenvolvimento de soluções alternativas para tal substituição, cuja principal barreira ao desenvolvimento globalizado é ainda o custo de produção significativamente mais elevado, se comparado ao dos combustíveis derivados do petróleo. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, atendendo as especificações da resolução ANP Nº 7 de 19/03/2008. O processo de obtenção do combustível, no entanto, não é definido pela ANP (SOARES, 2011). No Brasil, não existe um órgão que regulamenta o padrão de qualidade de óleos e gorduras para a produção de biodiesel. Entretanto, para esta finalidade, adotam-se normas de órgãos internacionais tais como: da ISO, do SMAOFD, do AOCS e da ABNT. As análises laboratoriais utilizadas rotineiramente para a verificação do estado de conservação de óleos e gorduras incluem a determinação de características químicas como: índice de acidez, teor de ácidos graxos livres, umidade, índice de saponificação, índice de peróxido e índice de iodo.

As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em espécies que possam ser usadas como biocombustíveis estão ilustradas na Figura 11.

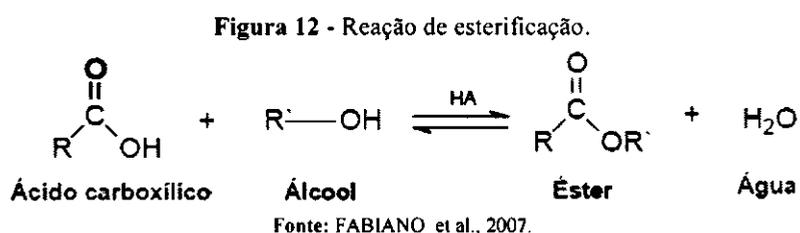
Figura 11 - Obtenção de biocombustíveis a partir de ácidos graxos e triacilglicerídeos.



Fonte: SUAREZ et al., 2007.

O processo de **craqueamento ou pirólise** de óleos, gorduras ou ácidos graxos, ilustrado de forma genérica nas reações (i) e (ii), ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. A segunda rota para transformar triacilglicerídeos em combustível é a **transesterificação**, ilustrada na reação (iii), que envolve a reação destes com monoálcoois de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Outra rota é conhecida por **esterificação** (reação (iv)), na qual um ácido graxo reage com um monoálcool de cadeia curta, também na presença de catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (SUAREZ et al., 2007).

Detalhando melhor a esterificação, é conhecido que nessa reação os ácidos carboxílicos reagem com um monoálcool produzindo um éster mais água, como ilustra a Figura 12.



Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool. O processo esterificação ocorre preferencialmente com alcoóis de baixo peso molecular, sendo metanol o mais usado pelo preço. O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro uma vez que geralmente a água pode ser retirada do sistema reacional. Em vista disso, o estudo da esterificação é de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores (FABIANO et al., 2007).

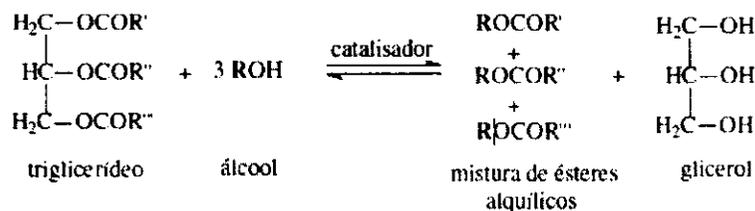
Embora existam iniciativas baseadas em rotas distintas da transesterificação para produção de combustíveis automotivos a partir de óleos vegetais, não há dúvidas de que a transesterificação é ainda a via que melhor combina eficiência de conversão, além de minimizar a formação de subprodutos indesejáveis.

2.4.1 Transesterificação

A transesterificação, apresentado na Figura 13, é a rota mais comumente utilizada para produção de biodiesel. Esta promove a quebra da molécula dos triglicerídeos,

gerando, em consequência, mistura de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos correspondentes, liberando glicerina ou glicerol como co-produto (PARENTE, 2003). Desta forma, a massa molecular dos monoésteres formados é próximo à do óleo diesel, e esta similaridade encontrada nas respectivas massas moleculares estende-se igualmente às propriedades físico-químicas entre ambos, o que incentivou o teste dos ésteres de ácidos graxos como melhor sucedâneo ao diesel do que os óleos vegetais *in natura*.

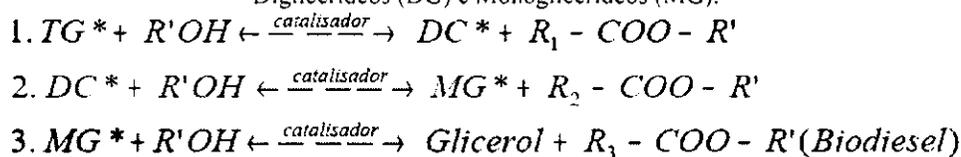
Figura 13 - Transesterificação de óleos vegetais.



Fonte: adaptada de CAMARGOS, 2005.

O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diacilglicerídeos (ou diglicerídeos) e monoacilglicerídeos (ou monoglicerídeos) são formados como intermediários. No primeiro passo, há a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior. Um esquema representando a reação de transesterificação pode ser visto na Figura 14 (CAMARGOS, 2005).

Figura 14 - Reação de produção do biodiesel pelo processo de transesterificação. *Triglicerídeos (TG), Diglicerídeos (DG) e Monoglicerídeos (MG).



Fonte: adaptada de CAMARGOS, 2005.

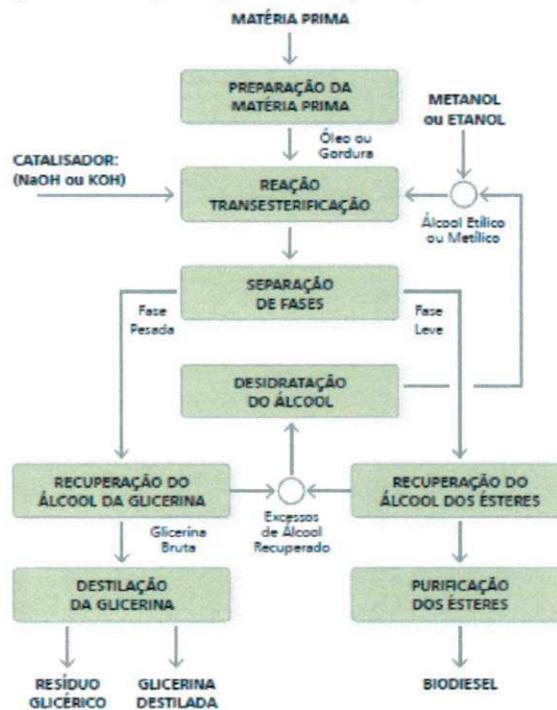
Essa reação pode ser influenciada por vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador (ácido ou básico) e quantidade utilizada; a razão molar de óleo vegetal/ álcool; temperatura; pureza de reagentes e acidez dos óleos vegetais; tempo de reação entre outros (MARCINIUK, 2007).

O processo de produção de biodiesel é composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação desse combustível renovável, como representa o fluxograma na Figura 15. A reação de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo:álcool de 1:6, na presença de aproximadamente 0,4% de catalisador, o excesso de álcool faz-se necessário devido ao caráter reversível da reação.

A transesterificação consiste em um processo para redução da viscosidade dos triacilgliceróis, onde suas cadeias de ácidos graxos são separadas do glicerol quando misturados com um álcool. A forma mais comum de produzir biodiesel é através da transesterificação de triacilgliceróis na presença de álcool e catalisador.

Diferentes tipos de álcoois, tais como, metanol, etanol, propanol e butanol têm sido utilizados no processo de transesterificação. No entanto, o metanol e o etanol são os mais amplamente utilizados, particularmente metanol devido ao seu baixo preço e disponibilidade (XIE e YANG, 2007), é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação. Para a obtenção de maiores rendimentos na reação de transesterificação costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina (SHARMA et al., 2008; BONDIOLI e BELLA, 2005).

Figura 15 - Etapas do processo de produção de biodiesel.



Fonte: PARENTE, 2003.

Ainda com relação aos alcoóis, é conhecido que o metanol é obtido de gás natural ou extraído do petróleo, sendo assim não renovável. O etanol é um álcool considerado 100% verde, porém a produção dos ésteres etílicos é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos, exigindo maiores quantidades de álcool, mais etapas e uso de equipamentos tais como centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da

glicerina dos ésteres. Na Tabela 8 abaixo, são citadas algumas vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos (SANTOS 2008).

Segundo Parente (2003), as rotas ou vias de conversão dos óleos vegetais ou gorduras em ésteres alquílicos pela transesterificação são: a rota metílica (quando no processo o metanol é utilizado para a separação do glicerol dos óleos vegetais) e a rota etílica (quando o álcool utilizado é o etanol), formando, respectivamente, ésteres metílicos ou etílicos e glicerol. Todavia, as reações químicas envolvidas nessas duas rotas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustíveis, sendo ambos considerados como biodiesel.

A reação de transesterificação, seja ela catalisada por um ácido ou uma base, ocorre em geral na presença de excesso de álcool, dado o seu caráter da reversibilidade (SILVA, 2005), e envolve, conseqüentemente, uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, nas quais os monoglicerídeos e os diglicerídeos (biodiesel) constituem os produtos intermediários (DANTAS, 2006). Embora existam iniciativas baseadas em rotas distintas da transesterificação para produção de combustíveis automotivos a partir de óleos vegetais, não há dúvidas de que a transesterificação é ainda a via que melhor combina eficiência de conversão, além de minimizar a formação de subprodutos indesejáveis (CADERNOSNAE, 2004).

Tabela 8 - Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos.

Vantagens	Desvantagens
Metanol	
Requer menor quantidade	É feito de gás natural ou extraído do petróleo
Melhor purificação dos ésteres metílicos por decantação e lavagens	É mais tóxico que o etanol
Melhor recuperação de excessos residuais do álcool por destilação	
Etanol	
É 100% verde (obtido da biomassa)	Requer maior quantidade
Maior oferta desse álcool no Brasil	A produção dos ésteres é mais complexa e exige um maior número de etapas
Sua produção pode favorecer a integração social	Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool devido a azeotropia da mistura etanol água

A transesterificação pode ser catalisada por sítios ácidos ou básicos, em meio homogêneo ou heterogêneo. Por outro lado, a utilização de catalisadores básicos na transesterificação de óleos vegetais com elevado índice de acidez, ou umidade, pode gerar uma grande quantidade de sabão, e conseqüentemente de uma emulsão, que é uma reação paralela e indesejada por consumir muito catalisador e formar emulsões (DOSSIN et al., 2006).

2.4.2 Parâmetros Reacionais da Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Lê Chatelier (RAMOS et al., 2003). Assim, a conversão da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, através da otimização de todas as variáveis como temperatura, concentração do catalisador, seu caráter ácido ou básico e a quantidade de reagentes. Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão em ésteres dessa reação é a razão molar óleo vegetal:álcool, sendo que um excesso do álcool desloca o equilíbrio para a direita, no sentido dos produtos. A razão molar pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade. Quando o glicerol permanece em solução, o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão em ésteres (GARCIA, 2006).

A temperatura e o tempo reacional podem aumentar essas conversões. Temperaturas elevadas permitem conversões superiores em menores tempos. Porém é preciso avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo (GARCIA, 2006). A agitação dos reagentes é outro aspecto importante para a obtenção de altas conversões. No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão das gotículas de glicerol no meio reacional, fazendo com que a separação do mesmo seja mais demorada (MARCINIUK, 2007).

2.5 Catalisadores para Biodiesel

A palavra catálise deriva da palavra grega katálisis que significa dissolução, decomposição, e foi adotada pelo químico sueco Jöns Jacob Berzelius em 1836, quando se referia a certas substâncias cruciais para a ocorrência de algumas reações (RINALDI et al., 2007). No entanto, Wilhelm Ostwald foi o primeiro a enfatizar que um catalisador influencia a velocidade de uma reação e que não tem efeito sobre a posição de equilíbrio (MOORE, 1976). Sendo assim, já era sabido que catalisadores que produzissem um composto "B" a partir de um composto "A", também poderiam produzir o composto "A" a partir de "B".

Como o catalisador muda a velocidade, mas não o equilíbrio, deve acelerar as reações diretas e inversas na mesma proporção, tal como descreve a equação seguinte:



Como já citado, a produção do biodiesel é feita a partir da mistura de óleo vegetal ou gordura animal com um álcool. Para que essa mistura dê origem ao biodiesel se utilizam os **catalisadores**, que aceleram a reação química da transesterificação, convertendo os triglicerídeos de ácidos graxos (óleo vegetal) para os ésteres metílicos de ácidos graxos correspondentes (biodiesel), como representado na Figura 16.

Figura 16 - Presença do catalisador na reação de transesterificação.



Fonte: BASF S.A, 2011.

Os catalisadores então são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo de reação. Eles também auxiliam na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho, mas, isso depende do tipo de processo empregado. Dentre os catalisadores mais estudados e utilizados estão às bases e os ácidos de Brønsted, sendo que os principais exemplos dos básicos são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou potássio, que atuam como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que efetivamente catalisa a reação, e dos ácidos são os sulfúrico, clorídrico e sulfônico. (ASAKUMA et al., 2009; SERRA, 2010).

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, promovem rendimentos satisfatórios e têm sido mais amplamente empregados (SCHUCHARDT et al., 1998; EDGAR et al., 2005).

Além dessas espécies de catalisadores ácidos e básicos, as enzimas também têm sido investigadas na alcoólise de triglicerídeos e ácidos graxos. No entanto ainda são caros para serem usados na produção comercial de biodiesel. Existe uma ampla literatura abordando as enzimas como catalisadores na transesterificação do biodiesel (DIZGE et al., 2009; SIVOVHELEZOVA et al., 2009). Recentemente foi descoberto que carboxilatos lamelares também são capazes de promover a catálise em reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel.

Então, a catálise da reação pode ser ácida, básica ou enzimática e os catalisadores ácidos e básicos podem ser homogêneos (na qual toda reação ocorre numa só fase) e heterogêneos (na qual a reação ocorre em interfaces entre fases). A diferença entre os catalisadores vai definir a quantidade de água a ser utilizada na etapa de purificação do biodiesel. O tipo de catalisador empregado é um fator determinante na velocidade da reação, assim como na taxa de conversão e também na possível reação entre o catalisador (hidróxido) e ácidos graxos. Segundo Moore, (1976) a dependência da velocidade da reação em função da concentração do catalisador é uma característica da catálise homogênea e pode ser expressa pela lei da velocidade (lei da ação das massas) formulada na década de 1860, por Cato M. Guldberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900).

Na literatura, encontram-se várias pesquisas que têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos (SOLHY et al., 2006; FURUTA et al.,

2006; SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2007; SUAREZ et al., 2007), básicos, ácidos e enzimáticos (ZENG et al., 2006; NIE et al., 2006; WANG et al., 2006), para a transesterificação de óleos e gorduras, buscando as vantagens como a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes. Mais recentemente, vêm sendo estudados como catalisadores sólidos ácidos de Lewis, tais como complexos metálicos e óxidos (MENDONÇA et al., 2009).

Apesar dos mais variados tipos de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, o que se pode destacar na grande maioria dos casos, é a presença de metais na estrutura desses catalisadores, que atuam como sítios ativos nas reações. Nesse sentido é importante destacar que os compostos lamelares apresentam grandes potencialidades porque além dos cristais serem de dimensões reduzidas, nas lamelas individuais, os metais possuem as mesmas características estruturais do que no cristal estendido, o que não ocorre com os materiais não lamelares. Esse efeito possibilita a obtenção de materiais de altíssima área superficial o que permite a maximização da atuação dos metais, principalmente após processos de delaminação e/ou esfoliação ou ainda fusão/reestruturação (LISBOA, 2010).

Na reação de transesterificação, quando o meio de atuação de catalisadores é homogêneo, isso ocasiona certas dificuldades nos processos de purificação dos produtos e co-produtos obtidos, além de um alto gasto energético para o tratamento da água utilizada para a lavagem dos mesmos (SAKAI et al., 2009). O meio heterogêneo propicia algumas vantagens decorrentes da fácil separação do catalisador do meio após a reação, possibilidade de reutilização, seletividade e obtenção de produtos e co-produtos de maior pureza, o que no caso deste último ainda pode agregar valor ao produto final e viabilizar o processo.

No processo catalítico homogêneo, a massa catalítica permanece dissolvida no meio reacional, devendo ser removida após a síntese, entretanto esse catalisador não é utilizado novamente, sendo material de descarte e possivelmente mais um agente de poluição do meio ambiente. Na catálise heterogênea, o catalisador fica suportado em sólidos e não se dissolvem no meio e durante a reação.

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos convencionalmente empregados na reação de transesterificação e, com objetivo de reutilizar o catalisador na mesma reação e, produzir a menor quantidade possível de produtos indesejáveis e eliminar a etapa de neutralização do catalisador, novas classes de catalisadores que sejam mais ativos que aqueles tradicionalmente usados estão sendo investigados, tais como, enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, alumino silicatos e óxidos metálicos (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007). Nesse contexto, o uso de catalisadores sólidos heterogêneos vem se destacando, devido a consideráveis vantagens frente aos catalisadores homogêneos, a saber, menor contaminação dos produtos, mais facilidade de separação do catalisador do meio reacional, possibilidade de regeneração e reutilização do catalisador e diminuição dos problemas de corrosão (FERREIRA et al., 2007).

Alguns dos catalisadores mais empregados nas catálises heterogêneas são: enzimas (SANCHEZ e VASUDEVAN, 2006), óxidos e oxossais (KAWASHIMA et al., 2008), óxidos impregnados (HUAPING et al., 2006; COSTA et al., 2011), complexos inorgânicos (ABREU et al., 2004), hidróxidos duplos lamelares (LIU et al., 2007), zeólitas (LECLERCO et al., 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (LÓPEZ et al., 2007). A maior vantagem da catálise heterogênea reside no fato da separação do catalisador da fase reacional após a síntese ser possível, e ainda poder ser reutilizado e consequentemente não ser descartado para o meio ambiente.

O desenvolvimento de processos químicos inovadores com base nesse tipo de complexos pode trazer novas projeções para tecnologia do biodiesel. A grande vantagem desses sistemas catalíticos está relacionada na possibilidade de superar as dificuldades associadas e relativas ao uso de catalisadores convencionais. Os óxidos cerâmicos que exibem comportamento ferrimagnético representam importantes produtos comerciais para indústrias, e são comumente conhecidos por ferritas. O estudo de sistemas magnéticos nanoestruturados desperta significativo interesse na atualidade devido ao diferenciado comportamento da matéria nestas dimensões. Vem recebendo especial destaque nessas últimas décadas o desenvolvimento de novos materiais a partir da síntese de óxidos metálicos, como por exemplo, síntese de ferrita Ni-Zn, objeto de estudo desse trabalho, para obtenção de catalisador para produção de biodiesel.

2.6 Ferritas

Não é de agora que pesquisas evidenciam a importância das cerâmicas para o desenvolvimento da humanidade. Porém, com o avanço cada vez mais ascendente da indústria e das pesquisas científicas, esse fato vem tomando proporções ainda maiores, uma vez que as cerâmicas estão presentes em diversas áreas, e já se tem conhecimento de cerâmicas eletroeletrônicas, nucleares, ópticas, químicas, termomecânicas e magnéticas. O avanço da ciência e da tecnologia exige materiais feitos sob medida para satisfazer necessidades específicas de cada área de aplicação, entre elas a química, física, biomedicina, bioquímica, entre outras.

Dentre os materiais cerâmicos, os óxidos metálicos são importante classe de compostos e, entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Esses materiais vêm despertando grande interesse nas indústrias de alta tecnologia, onde são fabricados componentes confiáveis e cada vez menores, especialmente nos ramos de telecomunicações, ímãs permanentes, dispositivos eletrônicos, sistemas computacionais, carregadores de fármacos, pigmentos e na produção de catalisadores (COSTA, 2002; LIMA, 2007; ARGOLO et al., 2008). E ainda no ramo de aparelhos de radar, onde estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores e absorvedores da radiação na faixa de micro-ondas (MESHRAM et al., 2009).

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, com fórmula geral $\text{M}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]_2\text{O}_4$ exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado (NOHARA, 2003). Além do mais, as ferritas podem ser dopadas com diferentes íons metálicos de forma, a modificar suas propriedades eletromagnéticas. As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente da morfologia e da microestrutura do material final obtido, ou seja, do tamanho e forma das partículas, tamanho e tipo de aglomerados, e após sinterização, do tamanho de grão, do contorno de grãos, e da porosidade. A morfologia e a microestrutura podem ser controladas pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) e por introdução de dopantes (COSTA, 2002; RIBEIRO, 2006).

As propriedades elétricas e magnéticas determinadas apenas pela estequiometria são conhecidas como propriedades intrínsecas das ferritas. São elas: magnetização de saturação, anisotropia magnetocristalina, magnetoestricção, temperatura de Curie e resistividade da rede cristalina (PAULO, 2006). São classificadas quanto a sua performance magnética em magnéticas moles, duras ou intermediárias (BUENO, 2003; CABRAL, 2005). Sabe-se também, que os diferentes tipos de cátions e as suas localizações preferenciais no retículo cristalino definem as características físico-químicas e as aplicações das mesmas (SILVA, 2008).

Ferritas são normalmente obtidas por síntese estequiométrica de mistura de determinados óxidos metálicos em altas temperaturas (1000 a 1500°C) (RIBEIRO, 2006). Por serem materiais cuja origem do magnetismo ocorre por consequência da distribuição dos cátions na rede cristalina, são definidas como materiais ferrimagnéticos de alta resistividade, derivadas na maioria das vezes de óxidos de ferro, tais como: a hematita ($\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{-2}$) e a magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{-2}$), os quais constituem sua composição em torno de 70%. Os 30% restantes podem ser constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa di e trivalente (RANE et al., 1999).

A origem do magnetismo nas ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos. As características dos materiais ferrimagnéticos se assemelham as dos ferromagnéticos, sendo a magnetização espontânea resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos (BUENO, 2003). Essas se distinguem dos materiais ferromagnéticos por possuírem seus íons magnéticos distribuídos e interpenetrados, no mínimo, em duas sub-redes. Esses momentos magnéticos são alinhados, mas em direção opostas (MESHRAM, 2004).

A preparação das ferritas policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica, com boas propriedades magnéticas é consideravelmente complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado remete ao fato de que muitas das propriedades necessárias para aplicação das ferritas não são intrínsecas, mas sim extrínsecas (ou seja, propriedades que são afetadas pelas condições de processamento: método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de

aquecimento) (JUN e MI, 2005; CASTRO et al., 2006). Diante disso, a ferrita não é completamente definida por sua composição química e estrutura cristalina, mas também requer conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, a saber: densidade, tamanho de grãos, porosidade, excesso de oxigênio, sua distribuição intra e intergranular. Logo, a obtenção de ferritas de boa qualidade e alto desempenho está ancorada na seleção de um processo químico apropriado (BEZERRA et al., 2006; PESSOA et al., 2008).

Dada a sua grande aplicabilidade, devido a crescente procura por materiais cada vez mais avançados tecnologicamente, obter ferritas com microestrutura uniforme e controlada, com alta densidade, pureza e homogeneidade, tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias. A consequência disso é materiais com a garantia de boas propriedades elétricas e magnéticas.

Os estudos sobre as ferritas têm tido então, grandes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento, constituindo em um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados (SILVA, 2007).

2.6.1 Estrutura Cristalina

As ferritas simples ou mistas são classificadas em três grupos: granadas, hexaferritas e espinélios, dependendo de sua composição química e da distribuição cristalográfica, ou seja, são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina (CAHN et al., 1993). As do tipo espinélio recebe especial destaque, são estudadas e utilizadas em escala mundial, pois possuem grande mobilidade catiônica, podendo assim oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (HENDERSON et al., 2007).

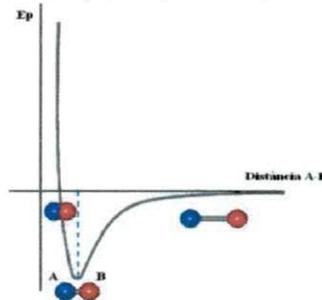
Em geral, as ferritas tipo espinélio possuem a fórmula $MeFe_2O_4$, onde Me pode ser um íon metálico divalente tal como Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , entre outros. Nas ferritas mistas o Me pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos como, por exemplo, a ferrita de Ni-Zn, Ni-Cu-Zn, Mg-Ni, Mn-Zn e outras. As ferritas mistas são materiais cerâmicos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, encontrando assim várias aplicações (GAMA et al., 2003). Muito embora as ferritas simples apresentem boas propriedades magnéticas, as mistas apresentam melhor, o que ampliou a sua utilização tecnológica (SILEO et al., 2002).

Um efeito notável que tem sido especulado em ferritas do tipo espinélio é a forte dependência de propriedades sobre o estado de ordenação dos íons dentro da estrutura, em particular, a situação de distribuição dos cátions (MENG et al., 2004). A distribuição dos cátions na rede é fortemente influenciada pelo método empregado na síntese e obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (REZLESCU et al., 2000).

A adição de cátions como impurezas na estrutura das ferritas altera não somente sua composição química, mas propriedades intrínsecas, como as magnéticas, elétricas e térmicas, e por fim essas alterações acabam refletindo nas propriedades extrínsecas (COSTA et al., 2008).

Outra questão que pode ser crítica é a da aglomeração de partículas finas, causadas pelas forças atrativas de van der Waals e/ou a força motriz, conforme ilustrado na Figura 17, que tende a minimizar a energia total de superfície do sistema.

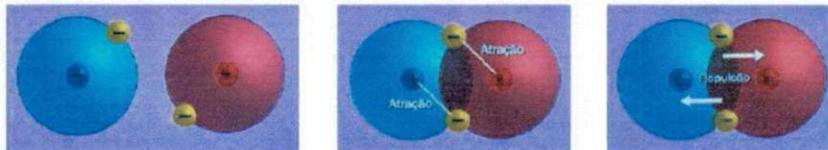
Figura 17 - A energia potencial E_p depende da distância entre os átomos **A** e **B**. Há uma separação de equilíbrio, o comprimento de ligação, que corresponde à linha tracejada.



Fonte: REY, 2008.

As forças repulsivas (Figura 18) entre as partículas são necessárias para conter a aglomeração dessas partículas (EDELSTEIN e CAMARATA, 1996).

Figura 18 - Atrações e repulsões entre dois átomos em aproximação.



Fonte: REY, 2008.

Então, nesse contexto, a distribuição de cátions de um determinado óxido de espinélio, como por exemplo, a ferrita Ni-Zn, é determinada pela energia total do cristal, cujo parâmetro (fração dos íons componentes) depende de alguns outros fatores, tais como, tamanho de íons, interações coulombianas entre as cargas destes íons e o delimitado espaço entre as forças de repulsão, efeitos de polarização e ordenação dos cátions (BUSCHOW et al., 1995).

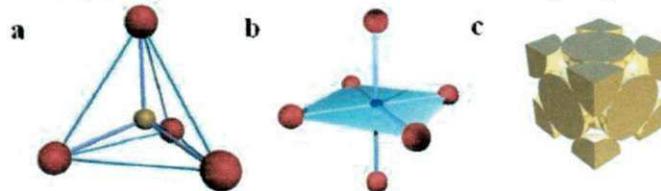
2.6.2 Estrutura Espinélio

A forma geral das ferritas com estrutura espinélio (isto é, a mesma estrutura do mineral espinélio $MgAl_2O_4$) é genericamente descrita por AB_2O_4 . Nessas estruturas os cátions **A** (tetraédricos) têm quatro oxigênios vizinhos (O^{2-}), ao passo que os cátions **B** (octaédricos) têm seis, como representado na Figura 19 (a e b). Cada célula unitária apresenta os íons oxigênio regularmente distribuídos em posições cúbicas ao longo da direção [111]. **A**, corresponde ao cátion divalente nos interstícios tetraédricos, e **B**, ao cátion trivalente nos interstícios octaédricos da estrutura formada. Ao todo são 32 íons de oxigênio e 24 cátions na célula unitária (MCCURRIE, 1994; ANTIC et al., 2002). O arranjo cristalino formado é empacotamento fechado tipo cúbico de face centrada

(CFC), Figura 19c, formado pelos átomos de oxigênio e o parâmetro de rede destas estruturas são tipicamente da ordem de 8Å (MCCURRIE, 1994).

De acordo com Moura (2008), os íons metálicos na estrutura do espinélio podem ocupar dois tipos de sítios cristalográficos intersticiais, tetraédricos (ou sítios 8a), onde cada íon metálico encontra-se rodeado por 4 íons de oxigênio; e octaédricos (ou sítios 16d), com cada íon metálico rodeado por 6 íons de oxigênio.

Figura 19 - Representação dos sítios: a) simetria tetraédrica, b) simetria octaédrica e c) arranjo cristalino cúbico de face centrada (CFC).



Fonte: MOURA, 2008.

Suas propriedades magnéticas provêm da existência de íons magnéticos, como Fe, Ni, Co, Mn (transição interna) ou terras raras, como Sm, Nd, La (transição externa), nas posições intersticiais tetraédricas A ou octaédricas B. As ferritas do tipo espinélio são materiais ferrimagnéticos (ferritas cúbicas) e são representadas estruturalmente pela fórmula química MFe_2O_4 , onde M é um elemento do metal de transição, tal como, Fe, Ni, Mn ou Zn (CALLISTER, 2002).

Com objetivo de indicar a distribuição dos cátions em relação aos sítios tetraédricos e octaédricos, adota-se uma convenção apresentada na forma $[M^{II}]\{M_2^{III}\}O_4$, em que [] representa sítios tetraédricos, { } representa sítios octaédricos e M representa o íon metálico bivalente, no sítio tetraédrico, e o íon metálico trivalente, no sítio octaédrico (FAIRWEATHER et al., 1952). Ainda, dependendo da estrutura iônica dos cátions, é possível classificar a estrutura espinélio em espinélio normal: $A(B)_2O_4$ ou $(A^{2+})[B^{3+}B^{3+}]O_4$ e, espinélio inverso: $B(AB)O_4$ ou $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$ (CULLITY, 1972). Na Tabela 9 é apresentada a distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tabela 9 - Distribuição dos cátions nos sítios das estruturas espinélio normal e inversa.

Tipo de Sítio	Número disponível	Número ocupado	Espinélio normal	Espinélio inverso
Tetraédrico (A)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Octaédrico (B)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8Fe^{3+}$ e $8M^{2+}$

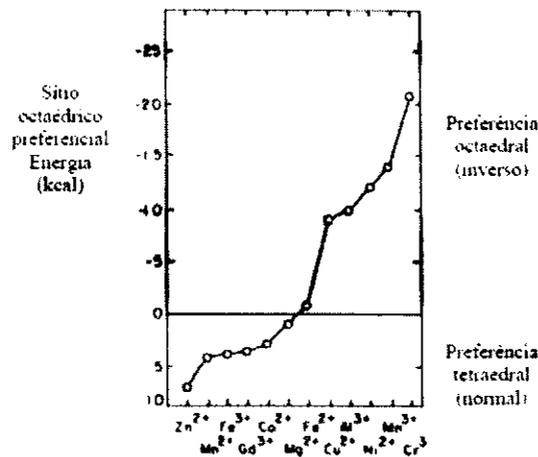
Fonte: CULLITY, 1972.

Muitos espinélios de ocorrência natural têm distribuição intermediária de cátions (entre o tipo normal e invertido). A distribuição iônica pode ocorrer com alguma inversão δ , nas ferritas com estrutura do espinélio, $[M^{II}_{1-\delta}M^{II}_{\delta}]\{M^{III}_{\delta}M^{III}_{2-\delta}\}O_4$. Sendo δ o grau de inversão, tem-se que: para o espinélio normal $\delta = 0$ e para o espinélio invertido $\delta = 1$.

A estrutura de espinélio mista ocorre quando as ferritas contêm dois íons divalentes diferentes, como por exemplo, $(Ni,Zn)Fe_2O_4$ (CULLITY, 1972). A

distribuição dos íons entre os dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é determinada por um balanço de energia na rede cristalina, sendo que em altas temperaturas esta distribuição é aleatória. Porém, alguns cátions revelam reconhecidamente certa preferência entre os sítios cristalográficos na temperatura ambiente (BONGERS et al., 1968). A ocupação dos sítios normal e inverso é baseada na valência iônica. O tamanho do cátion e o campo cristalino são fatores que compõem fundamental importância para a seleção dos sítios. Na Figura 20 são apresentadas as energias preferenciais dos sítios observados e calculados para alguns cátions na ferrita espinélio. A sequência dos cátions na abscissa é escolhida simplesmente em termos do aumento preferencial dos sítios octaédricos observado e calculado (ROBERT, 1942).

Figura 20 - Sítio preferencial da energia dos cátions para vários íons metal de transição nos sítios A ou B.



Fonte: ROBERT, 1942.

Vale observar que o Zn^{2+} tem uma maior preferência para ocupar o sítio A do que os outros íons. Com os dados da Figura 20, é possível determinar a distribuição de um determinado jogo de íons e metais de transição, entre o sítio A e o sítio B (ROBERT, 1942).

2.6.3 Aplicação das Ferritas em Catálise

Wilson et al., (2012) prepararam $CoFe_2O_4-ZnO$ pela técnica hidrotérmica, com objetivo de produzir um material fácil de preparar, leve, estável, disperso e magneticamente separável a fim de testar na fotocatalise na degradação de MB (azul de metileno) expostos a luz UV. As amostras foram caracterizadas por DRX, MET e MEV, na análise de DRX foi possível perceber com nitidez que conforme ZnO foi sendo inserido na estrutura da ferrita, o composto tornou-se mais cristalino. O MET revelou partículas dos compostos com tamanho que variaram de 390 nm ($CoFe_2O_4$) a 752 nm ($CoFe_2O_4-ZnO$ tipo C). As imagens obtidas pelo MEV revelaram que as amostras tinham formas de esferas ocas. O resultado da fotocatalise foi promissor, visto que o material pode ser utilizado em tratamentos de águas residuais e ainda o catalisador pode ser

recuperado magneticamente. O resultado do teste fotocatalítico apresentou pico máximo de absorção de 298 nm por 60 min para o composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ tipo C.

Yongsheng et al., (2012) desenvolveram fotocatalisadores magneticamente separáveis a base de CoFe_2O_4 , com diferentes conteúdos de grafeno, através do método hidrotérmico. As observações feitas no MET indicaram que folhas de grafeno são totalmente esfoliadas e decoradas com nanocristais de CoFe_2O_4 , tendo um diâmetro médio de 5,53 nm e uma estreita distribuição de tamanho de partículas. As medições das atividades fotocatalíticas demonstraram que a combinação de nanopartículas de CoFe_2O_4 com resultados de folhas grafeno em uma conversão dramática da CoFe_2O_4 inerte, em um catalisador altamente ativo para degradação da MB, RhB, MO, preto ativo BL-G e vermelho ativo RGB sob irradiação de luz visível. A melhoria significativa da fotoatividade pode ser atribuída à redução do óxido de grafeno, como a excelente condutividade das reduzidas folhas de óxido de grafeno é favorável para a separação eficiente dos transportadores fotogerados no sistema de acoplamento CoFe_2O_4 e grafeno.

Jadhav et al., (2012) sintetizaram ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) pelo método de co-precipitação, com objetivo de testar a influência da modificação de vários parâmetros, como temperatura de reação, estequiometria, substrato e carga do catalisador na efetividade catalítica, na conversão do beta-pineno. A amostra foi caracterizada por DRX, MET, FTIR e BET. O DRX revelou uma estrutura pura, cristalina e do tipo espinélio. O MET revelou partículas morfologicamente cúbicas com tamanho médio 7-10 nm. O FTIR descreveu picos das bandas de energia entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$. Nos testes catalíticos o catalisador se mostrou promissor, visto que além de conversões de 70% de beta-pineno, o catalisador pôde ser recuperado magneticamente e testado outras quatro vezes, mantendo-se ativo em todas elas.

Mangrulkar et al., (2012) obtiveram o óxido Co_3O_4 pela rota hidrotérmica com objetivo de obter uma estrutura nano e comparar sua atividade fotocatalítica na geração de hidrogênio com TiO_2 e Fe_3O_4 . As amostras foram caracterizadas por EDX e MET. O EDX confirmou nas amostras o nível de 48,7 a 51,30% de presença de Co e O. O MET revelou partículas de cobalto entre 20 e 80 nm e 12,42 nm para a ferrita (CoFe_2O_4). A atividade fotocatalítica mostrou que o melhor desempenho foi a nano ferrita ($8275\text{ mol h}^{-1}\text{g}^{-1}$) quatro vezes maior que o óxido Co_3O_4 , que por sua vez foi o dobro do óxido TiO_2 . Observaram também que a redução do tamanho de partícula levou ao aumento da atividade fotocatalítica.

Jinsong et al., (2012) estudaram o método de sol-gel combinado com a técnica de eletrofiação para sintetizar nanofibras de polivinilpirrolidona carregado com uma mistura de $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{E}_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{E}_9\text{H}_2\text{O}$ e AgNO_3 . Os mesoporosos de fibras de carbono carregados com $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ apresentaram uma distribuição de tamanho de poro uniforme, uma elevada área de superfície específica e um forte ferromagnetismo. Eles apresentaram uma alta atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno e para laranja de metila sob irradiação de luz visível. Este tipo de complexo magnético de mesoporos, de fibra de carbono semi-condutora pode ser repetidamente utilizado como

um fotocatalisador a partir de esgoto orgânico. Este método de síntese simples pode ser usado para preparar outros materiais complexos com componentes multifuncionais.

Dengrong et al., (2012) reportaram a síntese da ferrita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pela rota hidrotérmica com diferentes aditivos no objetivo de testar na fotocatalise da degradação de solução de Mo. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e MEV. O DRX mostrou que o composto era de estrutura ortorrômbica sem qualquer impureza, a adição do composto PEG 400 resultou no aumento considerável na intensidade do pico (001). O espectro de FTIR revelou que as três amostras são semelhantes, e a banda de adsorção variando de 438 a 813 cm^{-1} . Pelo MEV foi possível notar a variação da morfologia estrutural de acordo com cada aditivo, as placas têm o comprimento de aresta 400-600 nm e espessura de 160 nm. Os resultados dos testes de fotocatalise se mostraram promissores para face (001) da ferrita com 93% do Mo sendo removido da solução. Concluíram ainda que as faces apresentaram distintos níveis de energia de superfície e diferentes bandas de valência que interfere na atividade fotocatalítica.

Albuquerque et al., (2012), sintetizaram pelo método de co-precipitação uma variedade de ferritas (Co, Cu, Ni, CuCo, CuNi, CoNi), a fim de conhecer os aspectos estruturais das amostras, e com o objetivo de empregar estes materiais como fotocatalisadores na oxidação de corantes sintéticos (azul de metileno). Os compostos foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia de fotoelétrons. O DRX revelou que para todas as amostras das diferentes ferritas, houve a presença da fase espinélio cúbico, com tamanho médio de cristalito de 3 a 10 nm. Os espectros fotoelétrons confirmaram a presença majoritária do Fe^{3+} , uma paridade de energia de ativação para as amostras com média de 710,8 eV. Foi confirmado também pela fluorescência de raios-X para todas as amostras a formação do espinélio. Na fotocatalise houve uma descoloração para a ferrita (CoCu), que apresentou conversão de 50% em 180 min. Os autores concluíram que essa melhor conversão pode estar relacionada a presença do Cu, devido a mudança na estrutura eletrônica que ele proporciona.

Jadhav et al., (2011) estudaram a atividade fotocatalítica do pó de ferrita de zinco para a degradação de metil-laranja sob luz UV de irradiação. O fotocatalisador de ZnFe_2O_4 , foi sintetizado usando o método de co-precipitação em condições estequiométricas. De acordo com os resultados, as nanopartículas de ZnFe_2O_4 recicláveis exibiram boa atividade para a fotodegradação do metil-laranja sob luz UV de irradiação. A atividade fotocatalítica diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização devido à diminuição da área de superfície, resultantes do aumento do tamanho de cristalito. A amostra sinterizada a 500°C e irradiada por 60 minutos apresentou uma decomposição de até 75%.

Isto posto, os óxidos metálicos do tipo espinélio (ferritas) são uma importante classe de materiais catalíticos, sintetizados por diversos métodos e mundialmente investigados em diferentes campos de aplicações na área de catálise.

Também nesta última década, a literatura vem reportando um importante campo de aplicação destes materiais, que é o seu uso como catalisador para produção de biocombustível. Em catálise para biodiesel, especificamente, o Grupo de Síntese de

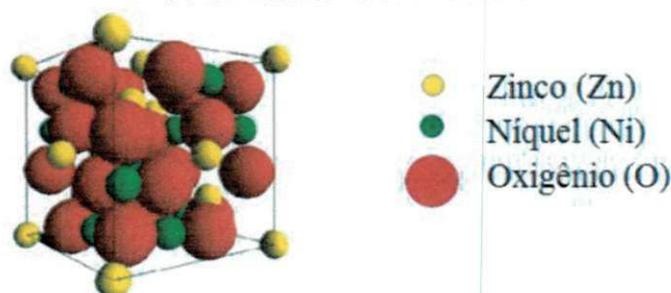
Materiais Cerâmicos (GSMaC) da UAEMa da UFCG, vem avaliando o uso de diferentes composições de ferritas tipo espinélio, nos processos de esterificação e transesterificação via rota metálica e etílica para produção de biodiesel a partir de oleaginosas como a soja e o algodão. Em particular, alguns trabalhos merecem destaque, dentre os quais se pode citar: $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (SILVA et al., 2010), ZnAl_2O_4 (LEAL et al., 2010; COSTA et al., 2011), ZnAl_2O_4 impregnado com CuO e KI (FEITOSA, 2011), $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (DANTAS et al., 2011), $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BARBOSA et al., 2011), CoFe_2O_4 (CUNHA et al., 2011), $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BARBOSA, et al., 2012a), $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (BARBOSA et al., 2012b), $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ (FEITOSA et al., 2012). Os autores buscam vantagens como a possibilidade de separação e consequente reutilização do catalisador e a simplificação dos processos executados nas reações químicas, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes.

Os resultados alcançados pelo grupo demonstram potencial viabilidade na utilização de ferritas como catalisadores heterogêneos, sintetizadas via reação de combustão, para produção de biodiesel. Uma grande e importante motivação para o grupo é também o desenvolvimento de um material inédito na área de catálise para produção de biodiesel, como o exemplo da ferrita de Ni-Cu-Zn, objeto de estudo deste presente trabalho.

2.6.4 Ferritas Ni-Zn: Estrutura e Propriedades

As ferritas Ni-Zn, Figura 21, são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, sendo materiais ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO , ZnO e Fe_2O_3 . O óxido de ferro na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (RANE, 1999). Na estrutura de um espinélio inverso, como citado anteriormente, os sítios tetraédricos são ocupados por íons metálicos trivalentes, enquanto os sítios octaédricos são ocupados pela metade dos íons divalentes. A porcentagem de ocupação de sítios tetraédricos por íons de ferro determinam o grau de inversão da estrutura espinélio (SICKAFUS et al., 1999; WANG et al., 2002).

Figura 21 - Célula unitária da estrutura espinélio inverso. "A" é o íon metálico no sítio tetraédrico, "B" é o íon metálico no sítio octaédrico.



Fonte: PESSOA, 2009.

De acordo com os pesquisadores Bueno et al., (1997) e Albuquerque et al., (2001), a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula $(Zn_xFe_{1-x})[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada. Os íons metálicos (Fe^{3+}) na rede espinélio podem ocupar as duas posições de simetria diferentes (sítios tetraédricos e octaédricos). Se os íons de Fe^{3+} estiverem distribuídos igualmente em ambos os sítios, seus momentos magnéticos e a magnetização total se cancelam, portanto, deve ser resultante dos momentos magnéticos dos íons Ni^{2+} (magnético), que por sua vez encontram-se nos sítios octaédricos da rede espinélio. O momento magnético total é resultante apenas da fase inversa.

Por outro lado, os íons de Fe^{3+} podem não estar distribuídos igualmente nos sítios tetraédricos e octaédricos, o que pode ocorrer devido o aumento do momento magnético molecular pela adição de ferrita normal, como por exemplo, $ZnFe_2O_4$. Neste caso, os íons de Zn^{2+} vão ocupar o sítio tetraédrico e forçar um número igual de íons Fe^{3+} a saírem do sítio tetraédrico para o octaédrico, provocando assim um aumento adicional de magnetização nos sítios octaédricos. Então, o momento magnético é resultante da presença das fases normal e inversa. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (BUENO et al., 1997).

Dentre os tipos de ferritas existentes, as ferritas Ni-Zn vêm sendo uma das mais estudadas nas últimas décadas, e muito tem sido publicado a respeito destes materiais, suas propriedades têm sido caracterizadas em função de diversos fatores e melhoradas com a aplicação das novas tecnologias que vêm surgindo. As ferritas Ni-Zn possuem permeabilidade magnética relativamente alta em frequências elevadas. A literatura reporta que a permeabilidade magnética destes materiais apresenta valor aproximadamente de 268 para frequência de 10 Hz–10 MHz (BERA e ROY, 2005). Outras ferritas de alta permeabilidade magnética, tais como as do tipo Mn-Zn, têm a permeabilidade magnética drasticamente afetada pela quantidade de oxigênio incorporada da atmosfera de sinterização durante o resfriamento, tornando necessário um rigoroso controle da pressão parcial do oxigênio na atmosfera de sinterização. A ferrita Ni-Zn, por sua vez, é menos afetada pela atmosfera de sinterização e pode ser sinterizada ao ar, o que resulta em um processo de fabricação mais simplificado. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas baseadas em Ni-Zn com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências.

As ferritas Ni-Zn apresentam então excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica (105-1010 Ω .cm), permeabilidade magnética relativa, 10-1000 (GOLDMAN, 1991), baixa coercitividade magnética, 3Oe, (SEDLÁI et al., 2000), baixas perdas por histerese e corrente parasita (38×10^{-4}) na frequência de 10 kHz (ZAHl et al., 2007), dureza mecânica, estabilidade química, e alta resistência à corrosão (TSAY et al., 2000). Estas propriedades são dependentes da frequência de operação, do método e das condições de processamento utilizadas assim como da composição

intrínseca do material, da distribuição dos cátions na rede no espinélio, e ainda da quantidade dos dopantes utilizados.

Rezlescu et al., (2000) e Su et al., (2007), reportaram valores de permeabilidade magnética de 304 e 138 para frequências de 1 kHz e 1 MHz de amostras obtidas pelo método de mistura de óxidos convencional e sinterizadas a 1100°C/6h e 1200°C/4h, respectivamente. Zahi et al., (2007), quando estudaram a obtenção, propriedades magnéticas e microestrutura das ferritas Ni-Zn obtidas pelo método do sol-gel observaram valores de permeabilidade de 223,75 na frequência de 10 kHz. Lin et al., (2009), reportaram caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre a partir de resíduos industriais na faixa de frequência de 1 kHz a 10 MHz, observou que a permeabilidade máxima é de 170 na faixa de frequência de 0,2 MHz a 10 MHz.

Com o crescimento das pesquisas em Nanociências e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de miniaturização de componentes elétricos e eletrônicos, tem se verificado um forte impulso à procura de novos materiais magnéticos e aos estudos tendentes a aperfeiçoar os materiais já conhecidos. Acredita-se então, que as pesquisas orientadas ao desenvolvimento de novos materiais, o melhoramento das propriedades dos materiais magnéticos moles ou, os intermediários existentes e a busca por minimizar perdas de energia, e tornar mais eficiente o seu aproveitamento, são de especial destaque e interesse na atualidade.

A dopagem de materiais, por exemplo, tem se mostrado como uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades dos materiais, através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente. Objetivando o melhoramento das propriedades magnéticas e elétricas destes materiais, muitos dopantes vêm sendo testados em suas composições, utilizando diferentes métodos de obtenção e diferentes condições de sinterização. Dentre alguns dopantes pode-se citar o cobalto (TIAN et al., 2009), cromo (COSTA et al., 2009), manganês (BHISE et al., 1991; SU et al., 2011), escândio (RAO et al., 1997), samário (COSTA et al., 2008), cobre (SU et al., 2007; MSOMI et al., 2007; JADHAV et al., 2009; MODAK et al., 2009; KIM e HAM, 2009; LIN et al., 2009; APHESTEGUY et al., 2009), alumínio (SANKPAL et al., 1998), entre outros.

Nas ferritas Ni-Zn, os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} tendem a ocupar, respectivamente, os sítios octaédricos e tetraédricos, permitindo a variação das propriedades intrínsecas do material por meio da manipulação da estequiometria desses cátions. Esta característica é que torna a ferrita Ni-Zn um material tão interessante científica e tecnologicamente. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (BUENO, 2003; COSTA et al., 2003).

De acordo com Hahn et al., (1988), a ferrita Ni-Zn apresenta os maiores valores de magnetização quando as frações de níquel e zinco são iguais (0,5/0,5). Porém, outros pesquisadores, como Anantharaman et al., (2001) admitem a ocorrência dos melhores valores de magnetização em frações de níquel variando entre 0,3 e 0,6, condicionados aos aspectos microestruturais, como: forma e tamanho de grão, homogeneidade da microestrutura e porosidade inter e intragranular. Então, a escolha adequada do valor

para x na fórmula $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, que define a estequiometria da composição, depende não só da característica intrínseca do material, ou seja, de sua composição química, como também, das condições extrínsecas impostas ao material por meio do processamento. De forma que podem ser estabelecidas diferentes combinações de materiais, os quais serão adequados para uma determinada aplicação específica, em função das suas propriedades eletromagnéticas geradas.

Normalmente no processamento industrial de ferritas, é utilizado o método cerâmico convencional, que provém da mistura de óxidos mediante moagem de alta energia (em moinhos de bolas) (MIRZAEI et al., 2008). Esse método envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas entre óxidos ou carbonatos constituintes, onde para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Mesmo sendo simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas (presença de fases não desejadas), pouca homogeneidade e alteração na estequiometria do produto final (COSTA, 2002; PESSOA et al., 2008). Porém, muito embora o referido método não permita um controle químico de boa qualidade, ele é adequado para a produção em grandes quantidades de ferritas.

2.6.5 Obtenção de Ferritas Ni-Zn por Reação de Combustão

Em escala de laboratório, vários métodos de síntese química são conhecidos para obtenção de ferritas Ni-Zn, com ou sem dopantes, objetivando o desenvolvimento de novos materiais ou a otimização das características dos materiais já existentes. Entre os quais se podem citar: método do precursor polimérico (método Pechini) (RIBEIRO et al., 2008; ALBARICI et al., 2005), citrato precursor (MATHUR et al., 2010; JADHAV et al., 2009), coprecipitação (JADHAV et al., 2012; LI et al., 2010; HE et al., 2008, GARCIA et al., 2006), precursor oxalato (SHINDE et al., 2008), reação de combustão (VASANTHI et al., 2012; GABAL et al., 2010; COSTA et al., 2008; COSTA et al., 2007; KIMINAMI, 2001), síntese hidrotérmica (WILSON et al., 2012; SEDIRI e GHARBI 2009; CHEN et al., 2008; ZAHY et al., 2007), sol-gel auto combustão (CONG-JU et al., 2012; AL-NAKOUA, 2011; STEFANESCU et al., 2009; ZAHY et al., 2007; KUO et al., 2004), destilação (LIN et al., 2009), electrospinning para separação de DNA (NAM et al., 2009), reológico (WANG et al., 2008), método convencional cerâmico (ZHAO et al., 2009; RAO et al., 2007b), pirólise (LIMA et al., 2008; BEZERRA et al., 2008), craqueamento térmico (LUZ et al., 2011; BUZETZKI, 2011).

O processo de síntese por reação de combustão, dentre os métodos químicos citados, tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos incluindo as cerâmicas magnéticas, visto fornecer a obtenção destes de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza (monofásicos), homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com uma boa cristalinidade. Através da reação de combustão pode-se realizar a preparação de pós em bateladas em escala piloto (COSTA et al., 2007).

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um combustível como reagente redutor. Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e, baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, possibilitando uma excelente homogeneização da solução (JAIN et al., 1981).

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo (COSTA et al., 2009). O uso dessa técnica na síntese de pós foi desenvolvido mediante a utilização de reagentes de fácil oxidação como nitratos e de combustíveis que atuam como reagentes redutores, como a uréia.

Segundo Costa et al., (2007), independentemente do tipo de material a ser obtido, seja ele óxido ou não óxido, e do tipo de aquecimento externo utilizado para ativação da reação, se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e consequente combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico está atrelada principalmente ao custo, porém outros fatores são importantes, tais como a valência, massa molecular (tamanho da cadeia orgânica), facilidade de utilização e comercialização.

Durante a queima do combustível, o calor liberado deve ser o suficiente para a formação dos produtos desejados. Entre os combustíveis mais usados podemos destacar a uréia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina, glicina (COSTA et al., 2002, ZHANG e STANGLE, 1994; ANURADHA et al., 2001), anilina, ácido cítrico (HWANG et al., 2005). O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente.

Na síntese por reação de combustão, dentre os combustíveis citados anteriormente, a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), representada na Figura 22, pode ser considerada a mais utilizada, pois apresenta vantagens como baixa capacidade redutora (devido a sua valência total 6^+), cadeia orgânica de menor tamanho, produzir um pequeno volume de gases, boa disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas temperaturas de combustão, mas suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (SEGADÃES et al., 1998).

Figura 22 - Estrutura molecular da uréia: (a) modelo 3D; (b) molécula.



Fonte: EDUCAÇÃO DIGITAL, 2011.

Dentre as principais vantagens do método de reação de combustão, têm-se o fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento. E ainda, como citado anteriormente, não requer múltiplas etapas. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para a síntese das ferritas Ni-Zn pura e dopada com cobre (Cu^{2+}), foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 10 e ilustrados na Figura 23.

Tabela 10 - Reagentes utilizados para a obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com Cu^{2+} .

Reagentes	Fórmula Molecular	Fornecedor	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	145,40	99
Nitrato de zinco Hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	148,73	98
Nitrato de ferro Nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VETEC	808,00	99
Nitrato de cobre II	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	VETEC	241,60	99
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	VETEC	60,06	98

Figura 23 - Fotografia dos reagentes utilizados.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Para execução das reações de transesterificação metílica foi utilizado óleo de soja (*Glicine max*) comercial, cujas características físico-químicas comparativas aos valores

da ANVISA se encontram na Tabela 11. A composição predominante no óleo de soja é de ácidos graxos insaturados (linoléico, oléico), o que é favorável ao processo oxidativo. Estes dados são descritos detalhadamente na metodologia e resultados reportados por Feitosa (2012).

Tabela 11 - Resultados da caracterização do óleo de soja, comparativamente a valores esperados tidos como referência.

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

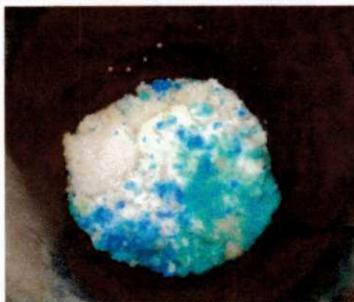
*Valor estabelecido pela RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese dos Catalisadores

Para a síntese das amostras foram utilizados reagentes de elevada pureza (nitratos) e como combustível a uréia. 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), de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e combustível (Figura 24) foi submetida ao aquecimento direto em uma resistência espiral acoplada em uma base cerâmica como suporte. As nanoferritas 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 do Cu²⁺ nas características estruturais, morfológicas e catalíticas. As sínteses das amostras foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

Figura 24 - Mistura redox de nitratos metálicos e combustível.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para obtenção da ferrita Ni-Zn pura e dopada com cobre nas concentrações $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ (mols de Cu²⁺). E 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:

$$\begin{aligned}
 &0,5 [\text{Ni} (\text{NO}_2)] + 0,5 [\text{Zn} (\text{NO}_2)_3] + 2 [\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] + n (+ 6) \\
 &0,5 [(- 10)] + 0,5 [(- 10)] + 2 [(- 15)] + n (+ 6) = 0 \\
 &\quad - 40 = - n (+ 6) \\
 &\quad \quad n = 40/6 \\
 &\quad \quad n = 6,667 \text{ mols de uréia}
 \end{aligned}$$

Tem-se n como sendo a quantidade de uréia em moles a ser utilizada, e de acordo com a fórmula química da uréia $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, 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:

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

A Figura 25 ilustra a sequência da síntese por reação de combustão para as amostras de ferrita de NiZn dopadas com Cu^{2+} . Os produtos obtidos da combustão (Figura 25 (e)) foram desaglomerados com auxílio de almofariz e pistilo, passados em peneira com malha 325 mesh (44 μm), em seguida encaminhados para as devidas caracterizações.

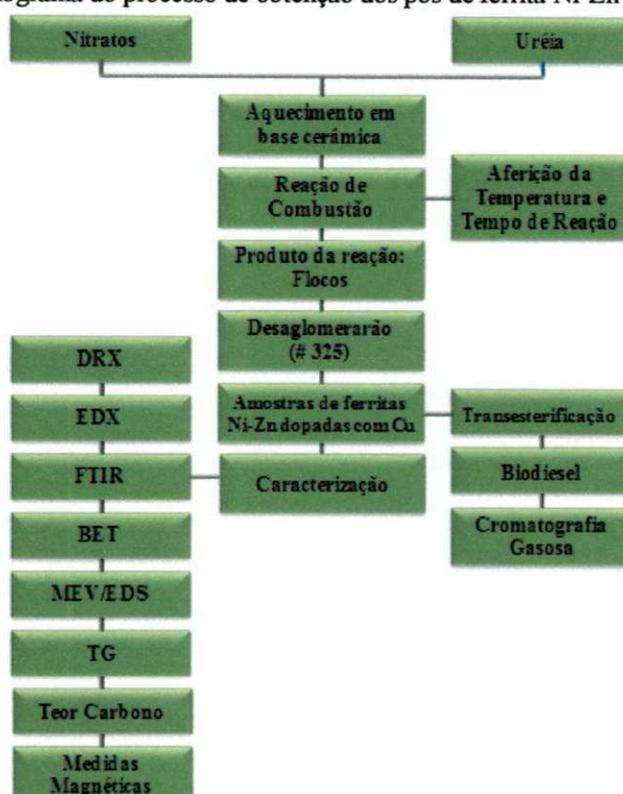
Figura 25 - Fotografias do produto obtido via síntese por reação de combustão.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

A Figura 26 ilustra o fluxograma da metodologia empregada na síntese das ferritas Ni-Zn, pura e dopadas com íons de cobre (Cu^{2+}), e também as caracterizações a que foram submetidas.

Figura 26 - Fluxograma do processo de obtenção dos pós de ferrita Ni-Zn dopada com Cu^{2+} .



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

3.2.2 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 plotados gráficos e a partir deles foi determinado o tempo total, tempo de chama e a temperatura máxima da reação.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização, o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito das amostras dos pós preparados por reação de combustão foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000,

radiação CuK), numa varredura de 15 a 85 graus. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios-X (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do silício policristalino (utilizado como padrão), utilizando-se a equação de Scherrer (KLUNG e ALEXANDER, 1962). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. Os parâmetros de rede foram obtidos mediante a rotina DICVOL91 for Windows, disponível no pacote de programas FullProff (LOUER e ROISNEL, 1993), usando a lei de Vegard's para as misturas sólidas, de acordo com a equação 1:

$$a(\text{mistura}) = (1 - x).a_1 + x.a_2 \quad (1)$$

onde: $(1 - x)$ e x correspondem as porcentagens quantitativas das fases 1 e 2, respectivamente, sendo que a fase 1 corresponde àquela presente em menor quantidade, e a_1 e a_2 aos parâmetros de rede das respectivas fases. O ensaio e tratamento de dados foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG.

3.3.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras de ferritas Ni-Zn (pura e dopadas com cobre) foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras estudadas foram coletados em pastilhas de KBr a 1% (em massa), usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, em comprimento de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características do espinélio obtido por reação de combustão. A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos da molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG.

3.3.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A medida de área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Foi utilizado um equipamento modelo ASAP

2420, marca Micromeritics, do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE).

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 2 (REED, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2)$$

onde: D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

A densidade teórica (ρ) utilizada foi de $5,361 g/cm^3$ para ferrita de Ni-Zn, obtida de acordo com a ficha cristalográfica JCPDF 08-0278 do pacote de dados do programa da Shimadzu.

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS

Os aspectos morfológicos das amostras de ferritas resultantes da reação de combustão convencional foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo SSX 550 Superscan–Shimadzu, operando em 15Kv do Laboratório CTGás/RN. Os espectros com o mapeamento dos elementos químicos que compõem a estequiometria das amostras foram obtidos por intermédio de EDS acoplado ao MEV.

3.3.6 Análise Termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas (TGA/DTA) das amostras foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5^\circ C \cdot min^{-1}$, numa faixa de temperatura variando da ambiente a $1000^\circ C$, sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 mL \cdot min^{-1}$, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas. O ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG.

3.3.7 Teor de Carbono

A determinação do teor de carbono presente nas amostras foi realizada em parceria com a empresa OXITENO. A análise consiste na queima da amostra em forno de indução de alta frequência sob atmosfera de oxigênio de alta pureza. Junto da amostra é carregado material acelerador para facilitar a queima, primordialmente, de

materiais não metálicos. Durante a combustão, o carbono e o enxofre presentes na amostra são oxidados a CO_2 e SO_2 , respectivamente, que são detectados em células de Infravermelho com o comprimento de onda específico para cada gás. Um compartimento com catalisador converte os traços de CO formando a CO_2 antes de ser lançado para o meio ambiente e o SO_2 a SO_3 que é absorvido em um filtro de celulose.

3.3.8 Medidas Magnéticas

Os ciclos de histerese magnética ($M \times H$) das amostras estudadas foram obtidos por um magnetômetro de gradiente alternado (AGM) do Instituto de Física da USP – SP. Por meio das curvas $M \times H$, foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (W_B) da curva de histerese $M \times H$. 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.

3.4 Produção do Biodiesel

3.4.1 Testes Catalíticos

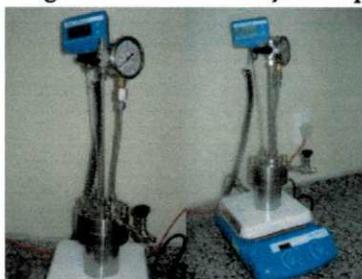
Para avaliação do desempenho catalítico, as amostras foram testadas nas reações de transesterificação do óleo de soja em presença de metanol (como agente de alcóolise). Foram realizados testes catalíticos em condições investigativas, com a finalidade de verificar a conversão do óleo vegetal (soja) em biodiesel (ésteres metílicos). No processo de transesterificação foram utilizados 10 g do óleo de soja (adquirido em comércio local). Previamente a reação, o óleo foi seco em estufa a temperatura de 75°C por 1 hora. A quantidade das amostras testadas como catalisadores foi calculada em relação a massa do óleo. A condição reacional para síntese do biodiesel está apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 - Condição reacional utilizada na transesterificação do óleo de soja em presença de metanol.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	180	4	1:20	1

Os testes foram realizados em triplicata no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCEG, e foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. A agitação e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética, conforme Figura 27.

Figura 27 - Fotografias do reator de aço inox para biodiesel.



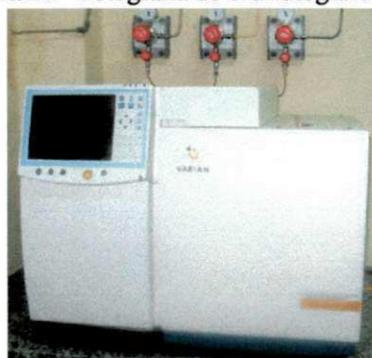
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

O produto reacional obtido na reação de transesterificação foi reservado em um funil de decantação para separação de fase e lavagem com água destilada. Finalizada a lavagem o produto reacional foi encaminhado à centrifugação por 10 minutos a 9000 RPM's com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador remanescentes. Após esta etapa, o produto reacional foi acondicionado em um tubo de Eppendorf de 1,5 mL para ser conservado em geladeira a temperatura entre 6 e 10°C. Posteriormente o produto reacional foi analisado em cromatografia gasosa.

3.5.2 Caracterização do Biodiesel

Os produtos obtidos na reação de transesterificação foram analisados em cromatógrafo a gás Varian 450c, como ilustrado na Figura 28, com detector de ionização de chamas (FID), coluna capilar de fase estacionária Varian Select Biodiesel Glycerides + RG (Ultimet) (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm), do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG. A temperatura inicial para a injeção foi de 100°C e a do forno foi de 180°C. O detector opera na temperatura de 380°C.

Figura 28 - Fotografia do cromatógrafo a gás.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

As amostras foram pesadas (cerca de 50 mg) em frasco de 10 mL e posteriormente diluídas com 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC. Logo em seguida injetadas, com auxílio de uma microseringa de 1 µL (microlitro) da solução preparada (amostras + solvente).

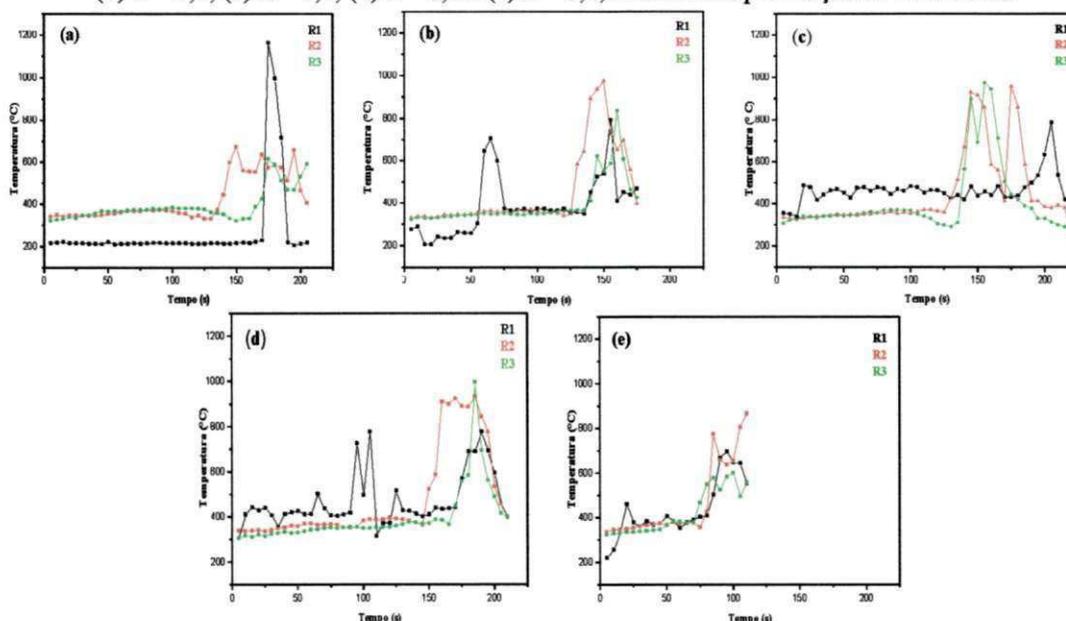
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação

O tempo e a temperatura de chama da combustão são parâmetros importantes que controlam a transformação de reagentes a produtos durante o processo de síntese por reação de combustão. Assim, a temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Deste modo, o tipo de reagente, a pureza e a quantidade utilizada afetarão a cinética da reação e consequentemente a temperatura e o tempo de chama de combustão, o que determinará a característica estrutural e morfológica do produto obtido.

Na Figura 29 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para as amostras do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, dopadas com cobre para $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mol. Para cada dopagem estudada, as reações de combustão foram feitas em triplicata, alternando-se dias e horários, de modo a se avaliar a variação da temperatura e tempo de combustão. As reações feitas em triplicatas para cada dopagem estudada foram designadas de R1, R2 e R3.

Figura 29 - Variação da temperatura da reação em função do tempo de reação para: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Por meio da Figura 29(a), onde se encontram representados os valores de temperatura em função do tempo de reação para a amostra do sistema puro, ou seja, sem dopagem com íons de Cu^{2+} ($x = 0,0$), foi possível observar um comportamento diferente entre as reações realizadas em triplicata. Nota-se na reação R1, que do início da medição até 170s, a temperatura se manteve estável, por volta de 220°C . A partir desse momento ocorreu um brusco crescimento da temperatura até atingir seu máximo em

1163°C, onde houve uma queda também brusca, para temperatura de 217°C, no intervalo de 190 a 205s.

Na reação R2, observou-se também certa estabilidade da temperatura em aproximadamente 375°C, nos primeiros 5,4 até 130s. Logo após foi verificado um exponencial crescimento da mesma, onde atingiu temperaturas de 680, 630 e 650°C, num intervalo entre 150 e 190s, caindo finalmente para 400°C. Na reação R3, verificou-se também estabilidade na temperatura até aproximadamente 160s, onde ocorreu um crescimento até atingir seu máximo em 612°C, caindo em seguida para 420°C num intervalo de 176 a 190s, e novamente observou-se uma elevação de temperatura para 593°C no tempo final de reação de 210s. De forma geral, foi possível observar que para a amostra $x = 0,0$, a reação R1 esboçou comportamento divergente das duas últimas reações, R2 e R3, que por sua vez tiveram comportamento próximo.

Na Figura 29(b) observa-se os valores de temperatura em função do tempo de reação, para as reações da amostra dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} ($x = 0,1$). Para reação R1, verificou-se uma oscilação de temperatura do seu início em 5,4s até 49s, seguido de uma brusca elevação para 701°C com tempo de reação de 65s. Depois houve uma queda brusca para 371°C em 75s, se mantendo constante até 135s, momento em que a temperatura voltou a se elevar, atingindo um máximo de 795°C em 154s. Seguidamente observou-se uma redução também brusca, atingindo 402°C em 161s, cessando a chama de combustão em 176s numa temperatura de 473°C.

Para as reações R2 e R3 observou-se comportamento semelhante, visto que em ambas a temperatura se manteve estável até 124 e 135s, elevando-se bruscamente até atingir suas temperaturas máximas de 970°C em 150s e 830°C em 160s, eventos que seguiram quedas bruscas de temperaturas, cessando as chamas de reação igualmente, em aproximadamente 175s, respectivamente. Logo, a amostra $x = 0,1$ retratou de forma geral, que entre as três reações realizadas, a menor temperatura de combustão de 200°C foi observada na reação R1, e ainda que o tempo de reação para as reações R1, R2 e R3 foi semelhante.

Mediante a Figura 29(c), se observa os valores de temperatura em função do tempo de reação para amostra dopada com $x = 0,2$ mol de Cu^{2+} ($x = 0,2$). Verificou-se, que do início em 5s até 15s que a temperatura da reação R1 se manteve estabilizada, com posterior crescimento até atingir 490°C, caindo no intervalo de 20 a 30s. Seguidamente houve uma variação de temperatura até 181s, retomando a partir daí um crescimento brusco para 786°C, quando sofreu uma queda brusca entre 205 e 220s para 388°C. Na reação R2, a temperatura se mantém estável até 125s, momento em que aconteceu um aumento brusco, chegando a atingir 930°C. Em seguida essa temperatura sofreu um decréscimo brusco no intervalo de 145 a 170s, voltando a aumentar alcançando um pico de 980°C, depois cai bruscamente no tempo de 175 a 190s, daí em diante se manteve constante até 214s, continuou caindo até 220s e para uma temperatura de 240°C.

Para a reação R3, observou-se que a temperatura se manteve estável nos primeiros 5s até 135s, onde passou a crescer até atingir 899°C, caindo em seguida durante o intervalo de 144 a 150s e retornando a aumentar até seu pico máximo de 998°C.

Seguidamente sofreu uma queda brusca no final da reação para 280°C, num intervalo entre 155 a 220s. Então, as três reações tiveram semelhante tempo total de ocorrência e a temperatura de combustão mais elevada foi medida na reação R3.

Na Figura 29(d), têm-se os valores de temperatura em função do tempo de reação para a amostra dopada com $x = 0,3$ mol de Cu^{2+} ($x = 0,3$). Na reação R1 observou-se do início da reação em 5,4s até 90s uma variação na temperatura entre aproximadamente 300 e 500°C. Depois a temperatura aumentou e caiu bruscamente para 710°C e 490°C, respectivamente, retornando a aumentar até 798°C e reduzindo novamente, eventos tidos entre 90 e 110s. A partir daí até um tempo de 170s, a temperatura variou apresentando um pico de aproximadamente 500°C, no tempo de 125s. No percurso final da reação R1, que ocorreu de 170 a 210s observou-se um novo crescimento de temperatura até 795°C e uma queda brusca para 415°C. Na reação R2 a temperatura permaneceu estável até 145s, em seguida cresceu atingindo 906°C, variou entre 160 e 185s, momento em que apresentou seu máximo em 940°C. Sofreu então uma queda brusca para 400°C até 210s. Na reação R3 a temperatura permaneceu estável até 165s, crescendo para um máximo de 1010°C e depois caiu no intervalo de 186 a 210s. Logo, as reações R1, R2 e R3 tiveram tempos semelhantes de ocorrência e a maior temperatura alcançada foi da reação R3.

Por intermédio da Figura 29(e) se verificou os valores de temperatura em função do tempo de reação para amostra dopada com $x = 0,4$ mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$). Observou-se na reação R1, que a temperatura aumentou de 205 para 490°C do seu início em 5s até 20s, depois reduziu e apresentou oscilações até 80s. Em seguida, a temperatura aumentou bruscamente até atingir um máximo de 700°C, a partir daí aconteceu uma queda até 555°C no tempo de 95 a 110°C, onde terminou a reação. Na reação R2 a temperatura se manteve estável até 75s, depois se elevou até 780°C e reduziu no intervalo de tempo entre 85 e 100s. A partir de então, ocorreu um aumento brusco e atingiu seu valor máximo de 870°C, finalizando num tempo de 110s. Na reação R3 a temperatura ficou estabilizada até 70s, depois aumentou e alcançou 580°C, reduzindo entre o intervalo de tempo de 85 e 90s, voltando a aumentar e atingindo seu máximo valor em aproximadamente 600°C. Depois reduziu para 500°C e finalizou em 110s. Logo, a totalidade de tempo para as três reações da amostra $x = 0,4$ foi igual, e a reação R2 foi a que atingiu a maior temperatura entre as demais.

Então, para melhor avaliar a característica físico-química dos produtos sintetizados nas reações envolvidas na Figura 29, se adotou as reações R2 e R3 devido apresentarem maior similaridade em detrimento da reação R1. Deve-se ressaltar que a reação R1 para todas as dopagens avaliadas foi a primeira a ser realizada no recipiente, e todas realizadas no mesmo dia, daí possivelmente o fato da diferença apresentada entre o comportamento das reações. O material, cujo recipiente é feito, necessita de um teste preliminar, antes de iniciar as reações propriamente dita. Porém, para não desprezar material, os quais são de elevado valor agregado, utilizamos a reação teste (R1), visto a fase ter sido a mesma que a obtida nas demais reações. Diante destes aspectos, foi utilizado o valor médio dos valores das temperaturas máximas alcançadas nas reações R2 e R3, com objetivo de ter-se uma visualização mais clara dos eventos e

parâmetros inerentes às reações de todas as amostras com suas diferentes dopagens estudadas.

No decorrer das sínteses por reação de combustão, o tempo de chama, tempo de reação, temperatura de ignição, temperatura de chama e a cor de chama foram também avaliados e se encontram descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Cor, tempo e temperatura das reações R2 e R3 para as amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, obtidas por reação de combustão.

Composição	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$
Cor da chama	Amarela	Verde	Verde	Verde	Verde
Tempo de chama (s)	123	37	110	61	47
Temperatura de chama máxima (°C)	646	900	989	975	735
Tempo total de reação (s)	210	175	220	210	110

Desta forma, observou-se que nas amostras $x = 0,2$ e $x = 0,3$ mol ocorreram os maiores valores de temperatura, que em média foram 989 e 975°C, respectivamente, e também os maiores tempos de chama de combustão. Porém de forma geral, houve uma tendência à elevação de temperatura em função do gradativo incremento de Cu^{2+} , acompanhada em média, de uma redução no tempo de chama de combustão.

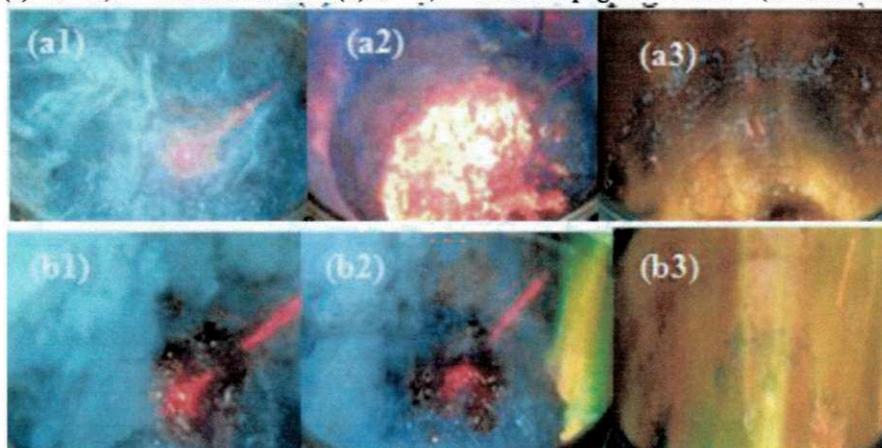
Portanto, observou-se que a adição de cobre tornou as reações mais curtas, mais estáveis e acarretou uma elevação na temperatura de chama de combustão. Tal comportamento possivelmente ocorreu devido ao calor de formação dos elementos químicos constituintes (Ni^{2+} e Cu^{2+}), que possuem respectivamente, -54,0 KJ.mol⁻¹ e 64,9 KJ. mol⁻¹, sendo então o calor de formação do cobre maior que o calor de formação do níquel (DEAN, 1999). Presumidamente, a substituição do Ni^{2+} por Cu^{2+} na ferrita mista $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ aumentou a energia interna do sistema, favorecendo uma maior liberação de gás, não havendo necessidade de capturar oxigênio do meio atmosférico para que ocorresse a combustão. Ademais, isto pode ter acarretado uma maior dissipação de energia para as vizinhanças, de forma a liberar mais gás de combustão, perdendo-se energia interna no sistema na forma de calor, e tornando a captura de oxigênio atmosférico mais efetiva, o que tendeu a uma elevação de temperatura com a adição do cobre.

O valor de 646°C da temperatura de chama de combustão para a amostra sem cobre ($x = 0,0$), foi inferior ao valor reportado por Costa (2002), que foi de 703°C, quando estudou a obtenção deste mesmo sistema por reação de combustão usando como recipiente um cadinho de sílica vítrea. Então, isto mostra que a utilização do recipiente com capacidade de produção de 10 g por bateladas favoreceu a obtenção de valores mais baixos de temperatura de combustão. Possivelmente, esta diferença pode ser atribuída ao tipo de material do recipiente utilizado que transporta o calor da fonte externa (placa de aquecimento) com maior rapidez e a maior quantidade de reagentes utilizados na síntese, ambos os fatores podem ter contribuído para maior liberação de gás de combustão o que tendeu a gerar menores temperaturas de síntese.

Agora concernente ao parâmetro cor de chama, foi possível verificar durante o desenvolvimento experimental das reações de combustão, uma mudança na coloração da chama de amarela para esverdeada com a adição de cobre, a qual se tornou mais

intensa à medida que se elevou a concentração de Cu^{2+} no sistema, conforme observado experimentalmente. A Figura 30 (a e b) revela a sequência da síntese, bem como ilustra a coloração da chama de combustão para a amostra sem cobre ($x = 0,0$) e para a amostra com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$).

Figura 30 - Fotografias da coloração da chama experimental de combustão para: (a) $x = 0,0$ – chama amarela e (b) $x = 0,4$ – maior dopagem com Cu^{2+} (esverdeada).



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Tomando como base o espectro de cores, verifica-se que a energia varia inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que no intervalo de 0,4 e 0,7 μm , temos as cores entre o violeta e o vermelho, indicando que a cor violeta gera maior energia que a cor vermelha (TIPLER e MOSCA, 2009). Se relacionarmos a energia liberada em termos de calor, podemos dizer que possivelmente uma chama vermelha será menos quente que uma chama violeta. De acordo com espectro de cores temos que a cor varia do vermelho para laranja, da cor laranja a amarelo, do amarelo para a verde, do verde para a cor azul e por fim do azul para o violeta. Sendo assim, é possível afirmar que uma chama de cor verde é mais quente que uma chama de cor amarela.

Segundo Vanim (1999), a coloração da chama é característica dos elementos químicos presentes que estejam em maior abundância no sistema em queima. Este comportamento da coloração da chama com relação aos elementos químicos e o produto obtido na reação de combustão também foram reportados por Almeida et al., (2010), quando estudaram o efeito dos combustíveis na síntese do TiO_2 , os autores observaram que houve uma mudança na coloração da chama e um aumento na sua intensidade em consequência de temperaturas mais elevadas desenvolvidas durante a síntese, conforme eram testados diferentes combustíveis. Em relação a este trabalho, tem-se que o Cu^{2+} ao se elevar seu teor no sistema da ferrita pura em substituição ao Ni^{2+} , verificou-se que a chama se tornou mais verde e conseqüentemente possivelmente mais quente. Este comportamento observado com relação a cor está em concordância com os valores de temperatura de chama de combustão aferidos durante as sínteses, como descrito anteriormente na Tabela 13.

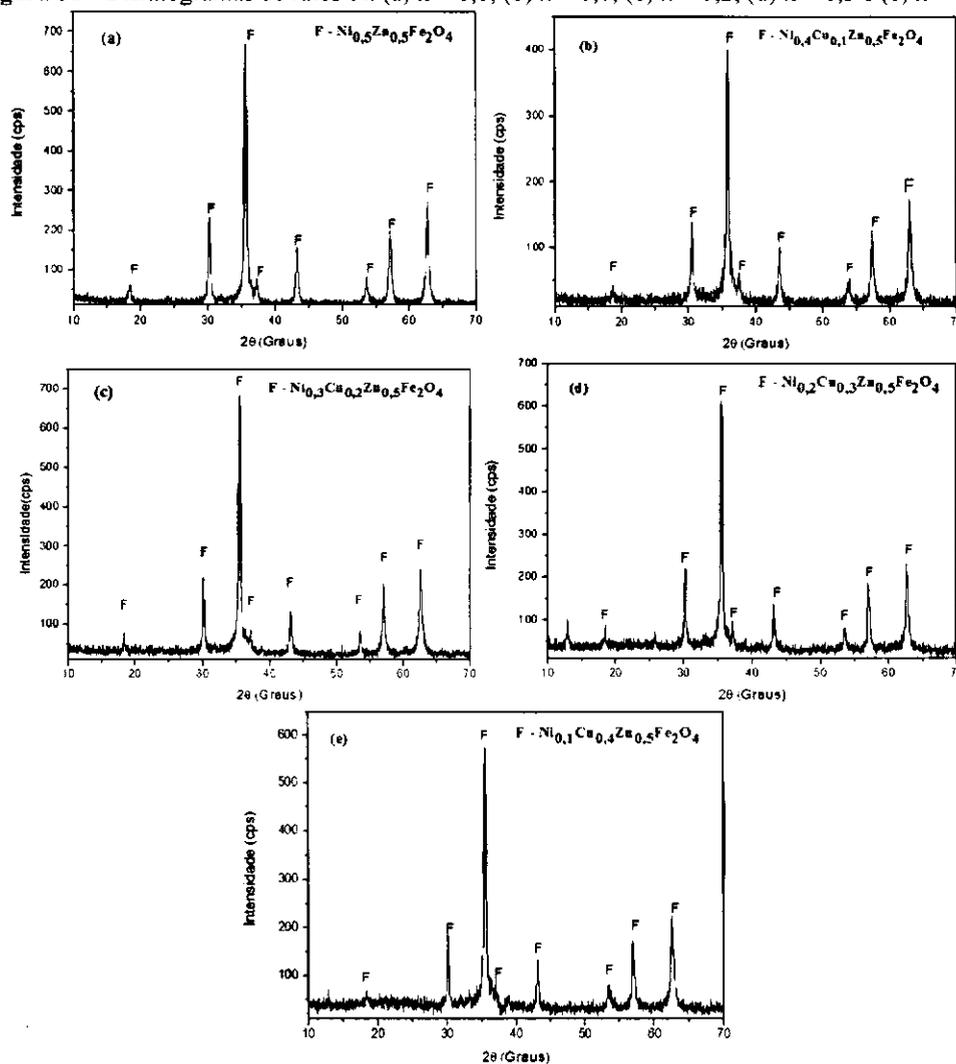
Comparando a Figura 30 (a1, a2 e a3) com (b1, b2 e b3), observou-se que a quantidade de gases liberados durante a combustão para a amostra sem dopagem de Cu^{2+} ($x = 0,0$), foi menor que a liberada pela amostra dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$). Outra importante observação foi a de que na amostra $x = 0,0$, a formação da chama amarela começou no centro do recipiente, diferentemente da chama ocorrida para a amostra $x = 0,4$, que começou pela lateral do recipiente, com coloração amarela no centro e verde nas bordas, posteriormente permanecendo esverdeada até sua finalização. As demais amostras dopadas ($x = 0,1$; $x = 0,2$ e $x = 0,3$) apresentaram as mesmas características de chama. A chama amarela se apresentou menos intensa que a chama esverdeada. Cunha (2004), também ao estudar o sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $0 \leq x \leq 0,4$ sintetizado pelo método de combustão usando um cadinho de porcelana e como fonte de aquecimento uma placa cerâmica de 480°C , observou que durante o processo da síntese da ferrita mista $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ houve uma mudança na coloração da chama de combustão, de amarelo (no sistema sem cobre), para esverdeado nos sistemas com incremento de cobre. Tais observações foram semelhantes às verificadas neste trabalho, visto a amostra $x = 0,0$ (sem cobre) ter apresentado coloração de chama amarela, indicando que os elementos presentes emitem luz em comprimento de onda característico entre o amarelo e laranja. As amostras com adição de cobre ($x = 0,1$ até $0,4$ mol) revelaram a formação de uma chama com coloração amarela no interior com verde nas bordas, permanecendo esverdeada até a sua finalização, indicando que a presença do cobre contribuiu para que houvesse uma emissão de luz com comprimento de onda característico da transição entre o amarelo e o verde, daí, dizermos que a chama tende a ser esverdeada.

4.2 Difração de Raios-X (DRX)

As curvas de difração de raios-X encontram-se apresentadas na Figura 31 (a), (b), (c), (d) e (e) para as amostras do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, dopadas com cobre variando entre $0 \leq x \leq 0,4$ mol.

As curvas de difração exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do espinélio inverso, evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 35,5^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDF 52-0278 (Anexo I (a)). Para as amostras dopadas com $x = 0,3$ e $0,4$ mol de Cu^{2+} surgiu à presença de pico em $2\theta = 13^\circ$, que também se refere a um pico característico da ferrita do tipo espinélio inverso, identificado pela ficha cristalográfica JCPDF 08-0234 (Anexo I (b)). Filho et al., (2012), quando estudaram a ferrita de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), obtida por reação de combustão, semelhantemente obteve as mesmas características estruturais, sem que houvesse necessidade de serem submetidas a posteriores calcinações e sem que fosse observada a presença de fases secundárias.

Figura 31 - Difratomogramas de raios-X: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$.

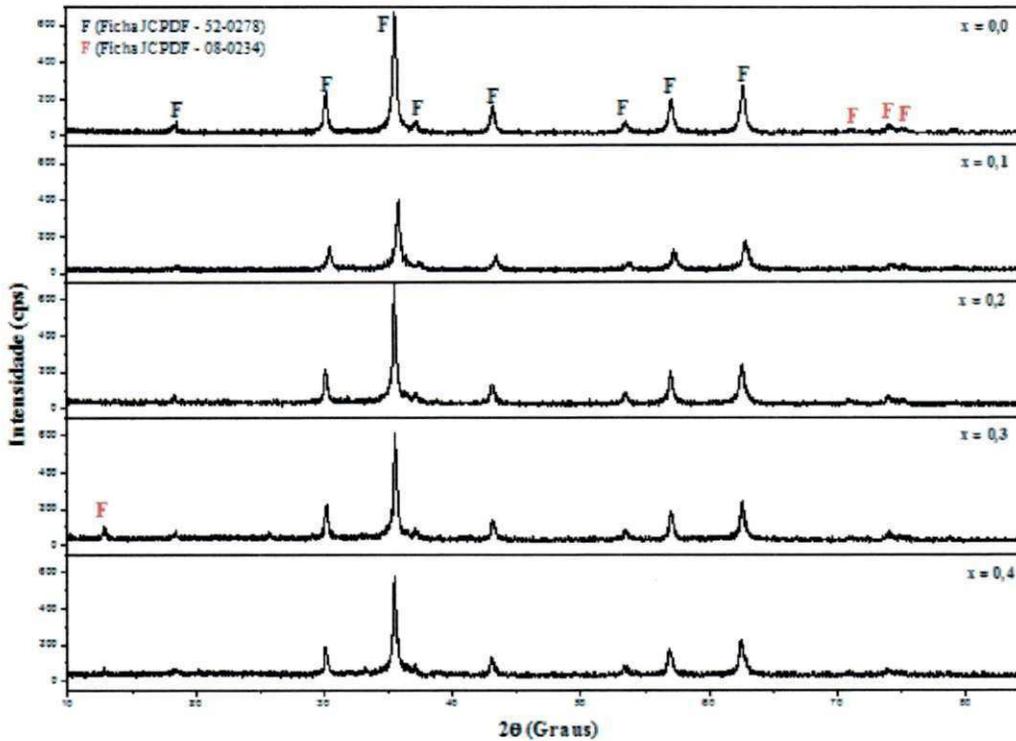


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Os espectros de raios-X apresentaram-se praticamente semelhantes, na amostra sem dopagem e nas amostras dopadas, indicando assim que a adição de cobre causou substituições parciais deste íon em posições que seriam ocupadas por níquel na estrutura do espinélio inverso, sem ultrapassar o limite de solubilidade, comprovando a substituição entre os íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} pelos sítios octaédricos de coordenação 6. Em todas as amostras verificam-se picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando a cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais.

A Figura 32 foi ilustrada com a finalidade de uma melhor visualização da semelhança entre os espectros, da intensidade e da largura basal das amostras estudadas $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, obtidas por reação de combustão.

Figura 32 - Curvas de difração de raios-X para as amostras x = 0,0; (b) x = 0,1; (c) x = 0,2; (d) x = 0,3 e (e) x = 0,4.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Nas Tabelas 14, 15, 16, 17, 18 e 19 se detalha os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras dopadas com cobre (Cu^{2+}) entre $0,0 \leq x \leq 0,4$ mol, respectivamente. As intensidades e os planos hkl são provenientes das fichas cristalográficas utilizadas para identificação da fase (valores teóricos), o 2θ e o tamanho do cristalito são valores experimentais.

Tabela 14 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra x = 0,0 ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Ordem	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
1	17	111	18,39	24
2	38	022	30,19	27
3	100	113	35,54	26
4	10	222	37,17	28
5	26	004	43,19	29
6	15	224	53,52	25
7	33	333	57,06	30
8	41	044	62,65	26

Para a amostra x = 0,0 - $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (sem cobre), Tabela 14, foi observada a presença de dois conjuntos de planos. O primeiro com tamanho de cristalito entre 24 e 29 nm, o segundo evidenciado por um só plano com tamanho de cristalito de 30 nm. Também se observou baixa variação no tamanho de cristalito, isso indica que as

reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, indicando uma amostra com característica de baixa anisotropia na difração.

Para a amostra $x = 0,1$ - $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foi observada também a presença de dois conjuntos de planos, como visto na Tabela 15. O primeiro com tamanho de cristalito variando entre 26 a 29 nm, o segundo com tamanho de cristalito variando entre 30 e 35 nm. A dopagem com cobre favoreceu um aumento no tamanho do cristalito, quando em comparação ao sistema puro (sem dopagem). Tal aumento se deu com pequenas diferenças entre o tamanho dos cristais, porém com maior grau de anisotropia, e igualmente de forma aleatória.

Tabela 15 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,1$ ($\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Ordem	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
1	17	111	18,63	30
2	38	022	30,45	26
3	100	113	35,80	29
4	10	222	37,43	35
5	26	004	43,41	27
6	15	224	53,80	26
7	33	333	57,26	33
8	41	044	62,84	31

Para a amostra $x = 0,2$ - $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foi observado com base na Tabela 16, a presença de três conjuntos de planos, um plano que evidenciou apenas um tamanho de cristalito de 28 nm, outro com tamanho de cristalito variando entre 30 e 36 nm, e um terceiro variando entre 40 e 48 nm. Variação tal que se deu de forma aleatória. Nota-se ainda que na amostra $x = 0,2$ foi obtido em média o maior tamanho de cristalito em comparação aos obtidos nas demais dopagens investigadas.

Tabela 16 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,2$ ($\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Ordem	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
1	17	111	18,36	45
2	38	022	30,14	36
3	100	113	35,48	35
4	10	222	37,12	48
5	26	004	43,11	30
6	15	224	53,44	40
7	33	333	56,97	33
8	41	044	62,57	28

Para amostra $x = 0,3$ - $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, como observado na Tabela 17, verificou-se dois conjuntos de reflexões basais com tamanho de cristalito variando 30 - 36 nm, e um segundo conjunto variando entre 42 - 43 nm.

Tabela 17 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,3$ ($\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Ordem	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
1	17	111	18,42	42
2	38	022	30,17	36
3	100	113	35,52	34
4	10	222	37,14	43
5	26	004	43,14	32
6	15	224	53,48	30
7	33	333	56,98	31
8	41	044	62,56	34

Na amostra $x = 0,3$ foi obtido, em média, o segundo maior tamanho de cristalito, quando comparado aos das demais amostras sintetizadas.

Por intermédio da Tabela 18, observou-se os dados estruturais da amostra dopada com $x = 0,4$ - $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ou seja, a amostra onde se tem a maior concentração de cobre (0,4 mol) e a menor concentração de níquel (0,1 mol). Nesta amostra, os resultados de tamanho de cristalito revelaram três conjuntos de reflexões basais com tamanho de cristalito de 28 a 29 nm, um segundo conjunto com tamanho de cristalito variando entre 30 e 36 nm. Por fim tem-se a reflexão basal com tamanho de cristalito de 42 nm.

Tabela 18 - Resultados dos dados estruturais para a fase cristalina identificada na amostra $x = 0,4$ ($\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Ordem	Intensidade	hkl	2θ	Tamanho cristalito (nm)
1	17	111	18,39	29
2	38	022	30,12	31
3	100	113	35,46	29
4	10	222	37,03	36
5	26	004	43,05	28
6	15	224	53,35	42
7	33	333	56,88	28
8	41	044	62,46	30

De forma geral, comparando então a amostra $x = 0,0$ (sem dopagem) com as demais amostras estudadas com dopagem ($x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$ mol), observou-se que houve uma tendência ao aumento da anisotropia das reflexões basais durante a difração (planos de difração) e um aumento no tamanho de cristalito de forma não linear com o incremento das concentrações de cobre. Entre as amostras com dopagem de Cu^{2+} , as amostra $x = 0,3$ e $0,4$ esboçaram comportamentos mais semelhantes no que diz respeito ao tempo de reação e a temperatura máxima de chama. As amostras $x = 0,0$ e $x = 0,1$ possuem tamanho de cristalito mais próximo quando comparadas com as amostras dopadas com teor de cobre entre 0,2 e 0,4 mol.

A Tabela 19 descreve os resultados da cristalinidade, os parâmetros de rede e do tamanho de cristalito para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo a família de planos $\{311\}$ do espinélio inverso ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Verificou-se com relação ao parâmetro de rede, que na amostra $x = 0,0$ (sem dopagem),

o parâmetro de rede experimental não variou em relação ao seu valor teórico, obtido pela ficha JCPDF 52-0278 (Anexo I (a)). Porém, a dopagem com íons de Cu^{2+} na estrutura da ferrita Ni-Zn, causou um discreto aumento de 0,016 Å no parâmetro de rede experimental na estrutura original do espinélio inverso. Este aumento é justificado pela diferença de 4,6% entre os raios iônicos dos íons de Cu^{2+} (0,87 Å) em relação aos íons de Ni^{2+} (0,83 Å), o qual devido a substituição na rede do espinélio nos sítios cristalográficos de coordenação 6, causa um aumento em torno de 0,19% nos parâmetros da célula unitária.

Este discreto aumento do parâmetro de rede com a adição de cobre, também foi reportada por Torquato et al., (2008) ao estudarem a microestrutura da ferrita Ni-Zn dopada com cobre. Os autores observaram que o parâmetro de rede aumentou com a elevação do teor de cobre de modo não-linear, e justificaram o fato em função do cobre estar presente em diferentes estados iônicos (Cu^+ e Cu^{2+}), que apresentam raios iônicos Cu^+ (0,96 Å) e Cu^{2+} (0,87 Å), os quais em substituição aos íons de Ni^{2+} com raio iônico 0,83 Å, causaram uma distribuição aleatória nos sítios B, influenciando dessa forma o parâmetro de rede.

Tabela 19 - Cristalinidade, parâmetro de rede, tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios-X.

Dopagem	Cristalinidade (%)	Parâmetros de Rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
x = 0,0	74	8,383	26
x = 0,1	58	8,399	29
x = 0,2	71	8,399	35
x = 0,3	70	-	34
x = 0,4	73	-	29

* Parâmetro de rede teórico obtido da ficha JCPDF 52-0278, $a = b = c = 8,383$ Å para ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

As amostras $x = 0,2$ e $x = 0,3$, ou seja, dopadas com 0,2 e 0,3 mol de Cu^{2+} , em relação às demais analisadas, apresentaram os maiores valores de tamanho de cristalito, (35 e 34 nm, respectivamente). Isto pode ser justificado visto terem alcançado as maiores temperaturas máximas de chama (989 e 975°C, respectivamente) durante suas reações de síntese de combustão. As amostras $x = 0,2$ e $x = 0,3$ também tiveram maior tempo de reação e maior tempo de chama, como expresso anteriormente na Tabela 13. Essa justificativa pode ser assegurada pelo fato de que quanto maior for a temperatura fornecida ao sistema, maior tendência ao crescimento das partículas e mais forte será a força de ligação, o que leva a formação de agregados e/ou formação de aglomerados densos (sem porosidade interpartícula), como também o aumento da concentração de dopantes gera formação de defeitos na rede, o que pode influenciar no tamanho do cristalito.

Condição igual foi verificada por Ghasemi et al., (2011) quando sintetizaram via micela reversa a mesma ferrita Ni-Zn dopada com cobre. Observaram que com o aumento no teor de cobre, o tamanho das partículas aumentou consideravelmente, de 3 -

7 nm para dopagem de cobre de $x = 0,0$ e de 30 - 40 nm para dopagem de cobre de $x = 0,5$ mol. Os autores justificaram o aumento em função da adição do dopante.

Pessoa (2009) ao estudar a ferrita Ni-Zn pura e dopada com Mn, sintetizadas pelo método do citrato precursor e posteriormente calcinadas a 300 e 500°C/3h, verificou um aumento no tamanho médio de cristalito de 18,69 - 26,87 nm e 16,82 - 24,29 nm, respectivamente, na temperatura de 500°C. O autor justificou este aumento por consequência do aumento da temperatura.

Ainda com relação ao tamanho de cristalito encontrado no presente trabalho, verificou-se um aumento aleatório nos seus tamanhos em resposta ao aumento da dopagem do cobre, e também foi possível a obtenção de tamanho em escala nanométrica, que em média foi de 31 nm, comprovando assim a eficiência do processo de reação de combustão nesses materiais.

Quanto aos valores de cristalinidade, verifica-se que todas as amostras resultaram em cristalinidade entre 70 e 74%, exceto para a amostra com 0,1 mol de Cu^{2+} que apresentou cristalinidade inferior, de 58%.

No estudo de Simões et al., (2009), onde sintetizaram ferritas por reação de combustão, usando um cadinho de sílica vítrea em forno de micro-ondas, obteve-se cristalinidade de 63%. Santos (2011), estudando essa mesma ferrita, obtida por reação de combustão em cadinho de inox e posteriormente calcinada, obteve cristalinidade de 83%. Logo, o processo de reação de combustão, tanto para este trabalho como para os trabalhos dos autores citados, se mostrou uma excelente técnica para obtenção de ferritas cristalinas em escala nano, independentemente do recipiente utilizado para a síntese.

4.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A avaliação dos dados de EDX lança mão do conhecimento dos valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol (Russel, 1994) da ferrita mista $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com dopagem de cobre variando entre $0 \leq x \leq 0,4$. A Tabela 20 expressa esses valores, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas amostras da ferrita pura e dopada com íons de Cu^{2+} , determinados por EDX. Os cálculos teóricos do percentual de cada óxido presente para cada composição com as diferentes dopagens utilizadas se encontram no Apêndice A.

Todos os reagentes utilizados para a síntese das amostras possuem grau de pureza 98%, isto significa que 2% são de impurezas, relatadas pelo fabricante como resíduos de cloreto, sulfato, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio, níquel, chumbo, zinco e cobalto (Anexo III). As impurezas concernentes aos valores experimentais são atribuídas aos resíduos após ignição e SO_3 .

Tabela 20 - Percentuais de óxidos presentes teórico e determinado por fluorescência de raios-X (EDX) para NiO, ZnO, CuO e Fe₂O₃.

Óxidos	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4
NiO	*E -16,161	E - 13,254	E - 10,468	E - 6,196	E - 3,323
	*T -15,712	T - 12,547	T - 9,389	T - 6,246	T - 3,119
	*D - 0,45	D - 0,71	D - 1,08	D - -0,05	D - 0,20
ZnO	E - 15,394	E - 14,410	E - 14,686	E - 14,700	E - 15,090
	T - 17,113	T - 17,078	T - 17,045	T - 17,011	T - 16,975
	D - -1,72	D - -2,67	D - -2,36	D - -2,31	D - -1,88
CuO	E - 0,0	E - 2,834	E - 5,805	E - 8,431	E - 11,255
	T - 0,0	T - 3,337	T - 6,664	T - 9,976	T - 13,274
	D - 0,00	D - -0,50	D - -0,86	D - -1,54	D - -2,02
Fe ₂ O ₃	E - 68,322	E - 69,417	E - 69,041	E - 70,672	E - 70,332
	T - 67,175	T - 67,038	T - 66,902	T - 66,767	T - 66,632
	D - 1,15	D - 2,38	D - 2,14	D - 3,90	D - 3,70

*T - teórico, E - experimental e D - diferença do valor experimental em relação ao valor teórico.

De forma geral, frente aos resultados detectados mediante a análise de EDX para as amostras expressas na Tabela 20, notou-se que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando o fato dos reagentes utilizados conterem 2% de impurezas. Observou-se também que as concentrações do ZnO e Fe₂O₃ para todas as amostras se mantiveram próximas, enquanto que para o NiO e CuO houve uma maior variação, pois a medida que se aumenta a dopagem de cobre nas amostras a concentração de níquel diminui.

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, que em média apresentou um aumento de aproximadamente 5,1% considerando os valores teóricos. Sabe-se que o ponto de fusão do níquel é 1455°C, que por sua vez é bem superior as temperaturas de combustão alcançadas nesse trabalho, que foram inferiores a 1000°C. Com relação ao ZnO observou-se uma redução de aproximadamente 12,8%, podendo ser atribuída a possível volatilização do Zn em altas temperaturas, uma vez que o zinco apresenta baixo ponto de fusão (419°C), então as temperaturas de combustão mais elevadas podem facilmente induzir a sua volatilização.

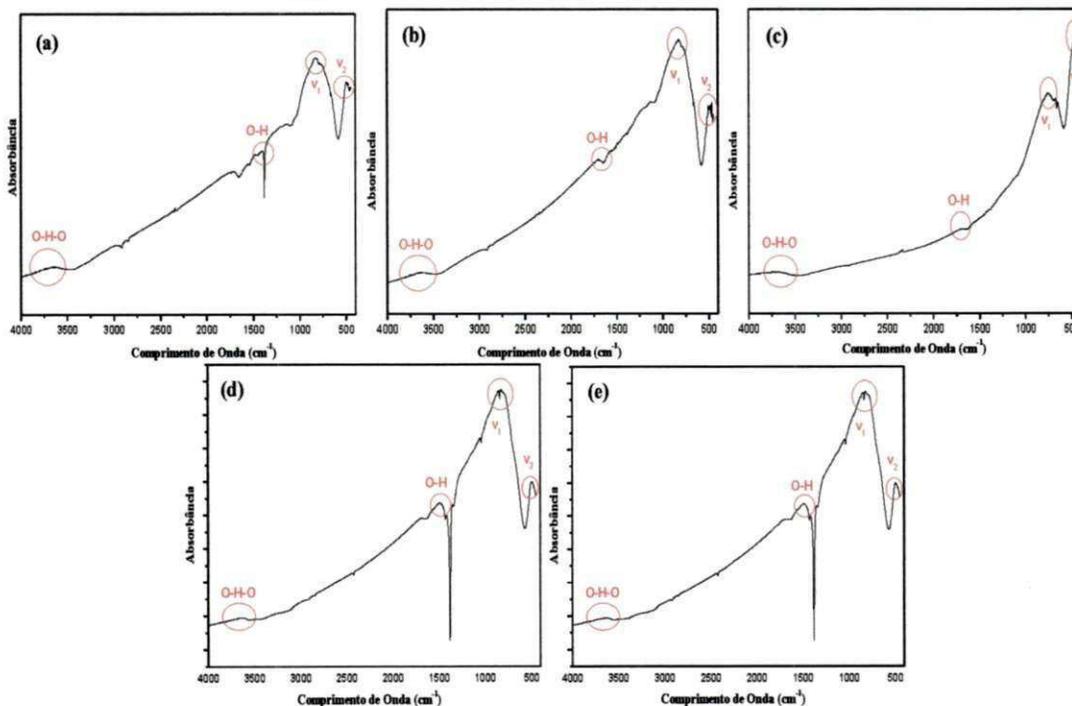
Para os valores de CuO foi observado uma redução de 14,8%, a qual foi mais significativa para as concentrações com maior dopagem, ou seja, 0,4 mol de Cu²⁺, onde possivelmente também pode ter sido causada pela volatilização do cobre devido as temperaturas de combustão obtidas (de até 989°C) nas amostras dopadas, que foram próximas ao ponto de fusão do cobre (1083°C). Com relação às quantidades de Fe₂O₃, foi observada uma significativa variação nas composições das amostras analisadas, em média houve um aumento de aproximadamente 4,0% em relação aos seus valores teóricos, visto o ferro possuir alto ponto de fusão (1535°C), bem superior as temperaturas de combustão alcançadas nesse trabalho, de forma que não houve sua volatilização. Então esta variação é devido ao balanço de massa estequiométrico feito entre os teores de óxidos presentes na amostra, ou seja, se os teores de ZnO e CuO reduz em detrimento de volatilização, então as quantidades de NiO e Fe₂O₃ são balanceadas para atingir o total de 100%.

O efeito da volatilização do zinco foi observado também por Azadmanjiri (2008), quando estudou a composição elementar da ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ variando a concentração de Zn, e observou que devido a temperatura de sinterização ser de $950^\circ C$, ocasionou a volatilização do Zn. Vieira (2009), também 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.

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

Por intermédio da Figura 33 (a), (b), (c), (d) e (e) foi possível à visualização do espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, das amostras $x=0,0$; $x=0,1$; $x=0,2$; $x=0,3$ e $x=0,4$ mol de Cu^{2+} , obtidas por reação de combustão. Em todos os espectros observou-se a presença de duas bandas de absorção abaixo de 1000 cm^{-1} , as quais são características do espinélio AB_2O_4 . Estas bandas são caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. A banda de absorção ν_1 localizada na faixa de aproximadamente 815 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 localizada na faixa de aproximadamente 490 cm^{-1} corresponde às vibrações dos sítios octaédricos.

Figura 33 - Espectro na região do infravermelho para a ferrita $Ni_{0,5-x}Cu_xZn_{0,5}Fe_2O_4$, onde: (a) $x=0,0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$; (d) $x=0,3$ e (e) $x=0,4$.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Tais resultados estão em acordo com a literatura, que reportam que essas vibrações são atribuídas as vibrações na posição tetraédrica e octaédrica do espinélio

inverso. A banda ν_1 como sendo vibrações intrínsecas dos sítios tetraédricos e a banda ν_2 a vibrações dos sítios octaédricos (SRIVASTAVA et al., 2010; VARSHNEY e YOGI 2010). Batoe e Ansari (2012), estudando as nanopartículas da ferrita de Ni-Cu-Zn produzidas pelo método da auto-combustão com a finalidade de sua aplicação nas multicamadas de chips indutores, observaram também as bandas de absorção ν_1 e ν_2 características da ferrita do espinélio inverso abaixo de 1000 cm^{-1} .

A literatura reporta ainda, mediante os estudos de Yu et al., (2006) e Bezerra (2007), que a região do infravermelho onde, geralmente, são observadas absorções referentes a vibrações metal-oxigênio em pós cerâmicos encontra-se na faixa de 1000 a 400 cm^{-1} e são, usualmente, caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal, semelhantemente como visualizado nos espectros obtidos nesse trabalho. É também mencionado pelos autores que as principais faixas nesse intervalo são por volta de 600 e 400 cm^{-1} correspondentes a estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. Para as estruturas tipo espinélio e, em especial as ferritas, o estiramento mais intenso geralmente é observado no intervalo entre $600 - 550\text{ cm}^{-1}$ e o menos intenso entre $450 - 385\text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações intrínsecas do metal nos sítios tetraédricos ($A_{\text{tetraédrico}} \leftrightarrow O$) e octaédricos ($B_{\text{octaédrico}} \leftrightarrow O$), respectivamente. É conhecido que a vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico devido aos valores atribuídos ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaedros.

Então, com relação aos sítios octaédricos, nos espectros presentes neste trabalho, onde se tem uma visualização da faixa de frequência entre 4000 e 400 cm^{-1} , foi possível apenas uma visualização parcial da vibração do metal, visto de acordo com a literatura ser este estiramento comumente observado na faixa de 450 a 385 cm^{-1} .

Observou-se que na amostra dopada com $0,2\text{ mol}$ de Cu^{2+} , em aproximadamente 589 cm^{-1} , dar-se início a uma banda que por sua vez vai até aproximadamente 451 cm^{-1} , sendo interrompida devido a limitação do equipamento utilizado no ensaio, pois a faixa utilizada no equipamento tem o limite de detecção em 451 cm^{-1} .

Ainda observou-se nos espectros de todas as amostras a presença de uma banda na faixa de aproximadamente 3660 cm^{-1} , característica de ligações O-H-O, proveniente da presença de água na amostra, a qual pode ser proveniente de adsorção superficial pela umidade do ar atmosférico e também devido o KBr utilizado para a preparação da mesma, o qual é higroscópico, tendo assim grande facilidade de absorver umidade. Observou-se também que além das bandas de O-H-O, há presença de bandas de O-H em torno de 1500 cm^{-1} , correspondentes às vibrações de estiramento do grupo O-H, que se referem à água livre e/ou fisicamente adsorvida e aos grupos hidroxilas, comprovando assim a presença da água. As bandas de O-H foram bem evidenciadas em todas as amostras, com exceção da amostra $x = 0,2$, onde se apresentou mais discretamente.

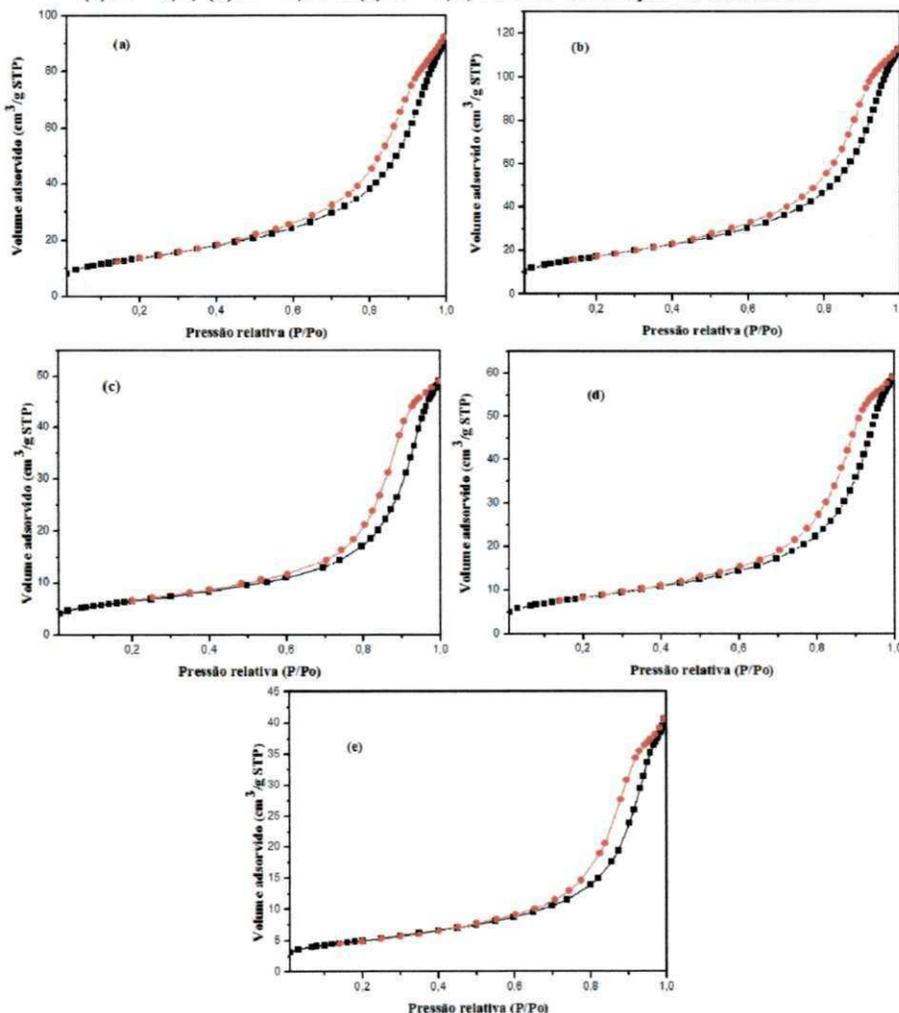
Lima et al., (2006) estudando a síntese da ferrita de Ni-Zn ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) pelo método dos citratos precursores, semelhantemente observaram a presença dessas mesmas bandas. De acordo com Freitas et al., (2006), quando estudaram a síntese do α -

Al_2O_3 por reação de combustão, estas bandas podem ser atribuídas à hidratação da composição antes e/ou durante a análise ou devido a presença do KBr.

4.5 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Na Figura 34 encontram-se ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, como resultado da caracterização textural das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$ mol de Cu^{2+} , obtidas via reação de combustão. A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a outra linha tracejada na cor vermelha representa dessorção (evaporação de líquidos nos poros). O estudo do fenômeno de adsorção foi feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do sólido, visto a construção da isoterma de adsorção ser de fundamental importância, pois sua forma revela detalhes sobre a característica morfológica do material.

Figura 34 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,30$ e (e) $x = 0,4$, obtidas via reação de combustão.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Mediante a Figura 34, observou-se que o aumento da concentração da dopagem com Cu^{2+} nas ferritas de Ni-Zn, não interferiu no comportamento das curvas de adsorção/dessorção. Todas as amostras estudadas apresentaram estruturas de superfícies iguais, ou seja, apresentaram o mesmo perfil da curva isoterma de adsorção, que de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976) se enquadra no tipo V, sugerindo uma característica mesoporosa do material (poros com raios variando de 10 a 250 Å). No perfil de isoterma do tipo V as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Analisando também as formas de histereses que correspondem a diferentes geometrias de poros, pode-se observar que as amostras são representadas por loop de histerese tipo 3 (H3) que constitui a formação de poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas. Foi reportado por Silva et al., (2008) e por Amgarten, (2006), que o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas.

Na Tabela 21 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c), referente às amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$ mol de Cu^{2+} , sintetizadas pelo método químico da reação de combustão.

Os dados apresentados revelam que o maior valor de área superficial específica, de $62,41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi obtido para a amostra dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} ($x = 0,1$) e o menor valor de área superficial foi de $18,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para a amostra dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$). Conseqüentemente, ambas as amostras apresentaram respectivamente, o menor (17,93 nm) e o maior (61,96 nm) valor do tamanho de partículas.

Resultados semelhantes de área superficial foram obtidos por Portela et al., (2008), quando estudaram as características do pó de ferrita Ni-Cu-Zn obtidas por reação de combustão, os autores também verificaram que o maior valor de área superficial foi obtido pela amostra dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} ($44,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e o menor valor ($17,49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para a maior dopagem de 0,4 mol de Cu^{2+} .

Tabela 21 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão.

Amostras	Área superficial (BET) ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)	Volume do poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	Raio do poro (Å)	D_{BET}/T_c^*
$x = 0,0$	48,89	23	0,134	109,85	0,9
$x = 0,1$	62,41	18	0,162	109,99	0,6
$x = 0,2$	23,15	48	0,073	110,98	1,4
$x = 0,3$	29,89	37	0,084	113,13	1,1
$x = 0,4$	18,06	62	0,059	119,74	2,1

* T_c = Tamanho de cristalito.

De forma geral, os resultados de área superficial específica, apresentados na Tabela 21, indicam, que esses valores diminuíram aproximadamente 37% com a adição de cobre no sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com exceção da amostra $x = 0,1$, levando ao aumento no tamanho das partículas. Conforme se aumentou a dopagem, observou-se

ainda que o volume de poros diminuiu, e que como o tamanho da partícula aumentou, conseqüentemente o raio do poro aumentou também. Isto possivelmente ocorreu visto a temperatura desenvolvida durante a combustão ter aumentado com a dopagem de Cu^{2+} , o que favoreceu conseqüentemente um aumento no tamanho de partícula, ocasionando desta forma, uma redução da porosidade interpartícula, o que possibilitou uma diminuição no volume dos poros.

Os valores do tamanho de partícula estão em concordância com os resultados obtidos para o tamanho de cristalito, pois a adição do cobre favoreceu o seu aumento, diminuindo com isto, a área superficial específica. Ainda, observou-se por meio dos valores da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/t_c), que houve um aumento com a dopagem de Cu^{2+} indicando desta forma que as amostras ficaram mais policristalinas, ou seja, com a presença de mais cristais por partícula. No entanto, é conhecido que quanto mais próximo de 1 for esta relação, mais sugere que o tamanho de partícula é próximo do tamanho do cristal, indicando desta maneira que a partícula tende a ser monocristalina. Porém, observou-se que as amostras $x = 0,0$ e $x = 0,1$ obtiveram valores menores que 1, ou seja, são muito finas (nanométricas), isto pode ser justificado com base na análise do tamanho de cristalito, que por sua vez é determinado pela largura basal dos picos de difração a meia altura, conforme equação de Scherrier (KLUNG e ALEXANDER, 1962). Pois quando se tem amostras muito nanométricas, a linha de base correspondente não se apresenta bem definida, introduzindo um erro considerável no cálculo proposto para o tamanho de cristalito. Este fato não indica que os respectivos tamanhos de cristalitos das referidas amostras estão errados, mas sim que provavelmente alguma fase amorfa presente nelas não foi considerada nos cálculos.

Com relação ao tamanho de partícula obtido pela área superficial, um gás (N_2) é que passa entre as partículas, logo quanto mais finas elas forem e mais porosidade interpartícula existir, a leitura feita na passagem do gás indicará uma maior área superficial, que é a área de contato.

Observou-se que esta relação aumentou para maiores concentrações de cobre, o que indica que o estado de aglomeração tornou-se maior à medida que se aumentou a concentração de cobre no sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Resultados similares foram reportados por Costa et al., (2007), ao estudarem a síntese e a caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre.

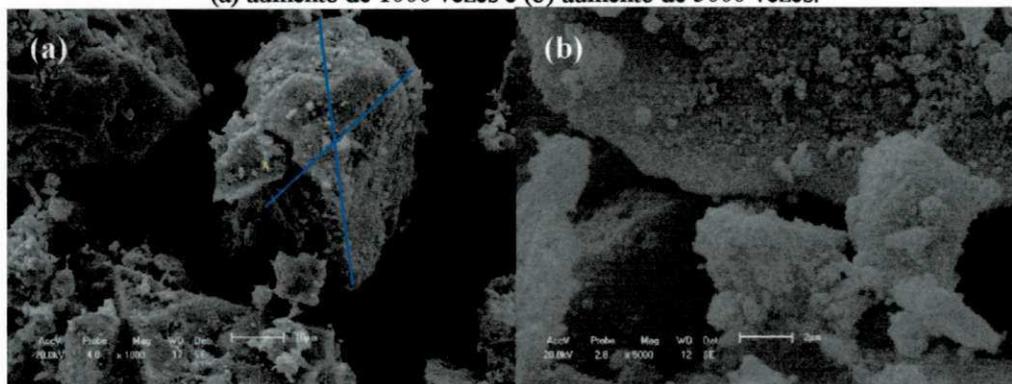
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento por EDS

Nas Figuras 35, 36, 37, 38 e 39 encontra-se ilustrada a caracterização morfológica das amostras do sistema $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, dopadas com cobre para $x = 0,0$; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mol, obtidas por reação de combustão.

Para Figura 35a, referente à amostra sem dopagem com Cu^{2+} ($x = 0,0$), verificou-se a formação de aglomerados na forma de blocos irregulares, de aspecto frágil, e com presença de poros, os quais são provenientes dos gases de combustão expelidos durante a síntese. Na Figura 35b, verificou-se que estes aglomerados são formados por partículas pequenas ligadas por forças fracas (as partículas estão apenas em contato

umas com as outras, sem observar pré-sinterização), sendo, portanto facilmente desaglomerados. Nesta amostra, verificou-se aglomerados com tamanho variando entre 8 e 46,33 μm , com tamanho médio de 23,33 μm e com uma estreita distribuição de tamanho.

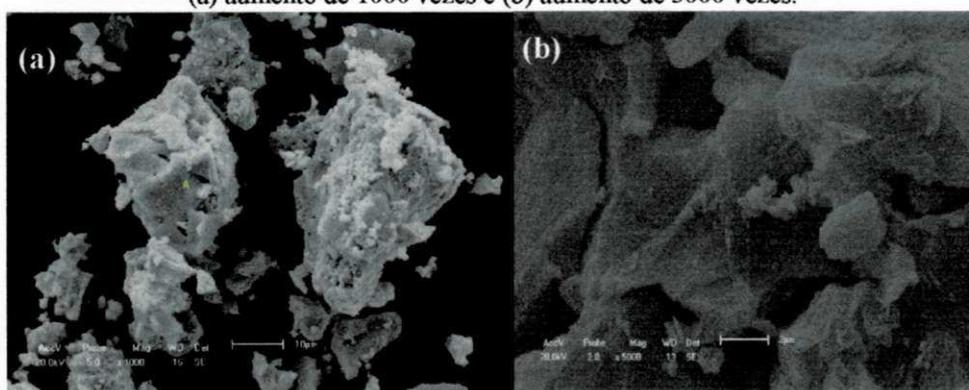
Figura 35 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,0$:
(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Para Figura 36a, referente à amostra dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} ($x = 0,1$), verificou-se uma morfologia formada de aglomerados grandes e pequenos, na forma de blocos irregulares, com pouca porosidade proveniente dos gases de combustão e com uma distribuição de tamanho mais larga quando comparado com os aglomerados da amostra $x = 0,0$ (Figura 35a). Por meio da Figura 36b, verificou-se que nesta amostra os aglomerados são também formados por partículas muito pequenas, e que estas estão mais fortemente ligadas, tendo o aspecto de pré-sinterização, isto quando comparado aos aglomerados da Figura 35b. O tamanho dos aglomerados para a amostra $x = 0,1$, variou entre 3 e 43,66 μm , com tamanho médio de 14,79 μm .

Figura 36 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,1$:
(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.



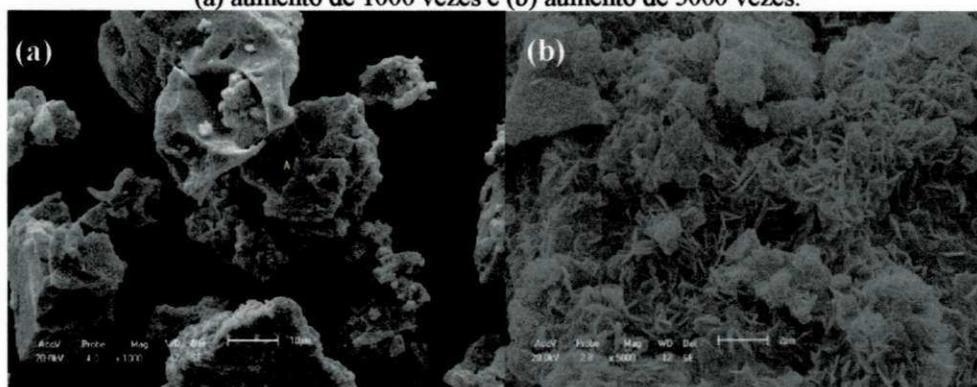
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Para Figura 37a, referente à amostra dopada com 0,2 mol de Cu^{2+} ($x = 0,2$), verificou-se na micrografia que a morfologia apresentou a formação de aglomerados grandes e pequenos, na forma de blocos irregulares e de aspecto frágil, ou seja, constituídos por partículas finas (friáveis) ligadas por forças fracas, sendo portanto

facilmente desaglomerados. Verificou-se também que os aglomerados são formados por partículas pequenas na forma de placas irregulares. Isto pode ser visto pelo formato de agulhas distribuído aleatoriamente observado na micrografia (Figura 37b).

A distribuição do tamanho dos aglomerados para a amostra $x = 0,2$, foi mais estreita quando comparado com a distribuição dos aglomerados da amostra $x = 0,1$ (Figura 36a), e ainda com uma maior porosidade, em comparação a amostra $x = 0,1$ (Figura 36b). O tamanho dos aglomerados para a amostra $x = 0,2$ variou entre 12,33 e 48 μm , com tamanho médio de 22,28 μm .

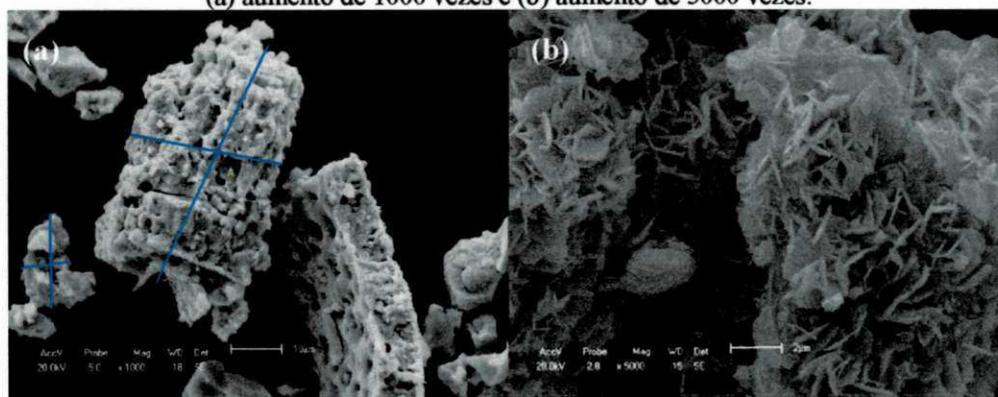
Figura 37 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,2$:
(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Pela micrografia da Figura 38a, verificou-se a morfologia da amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} ($x = 0,3$), a qual é constituída pela formação de aglomerados na forma de esponja porosa, com elevada porosidade nos aglomerados, o que possivelmente foi ocasionado pela maior evaporação dos gases durante a combustão. Porém, estes aglomerados são também formados por partículas finas ligadas por forças fracas e com baixa porosidade interpartícula. Também se observou aglomerados de partículas no formato de placas, distribuídos aleatoriamente na micrografia (Figura 38b), semelhante aos aglomerados formados na amostra $x = 0,2$ (Figura 37b). O tamanho dos aglomerados para a amostra $x = 0,3$, variou entre 6 e 44,66 μm , com tamanho médio de 16,09 μm .

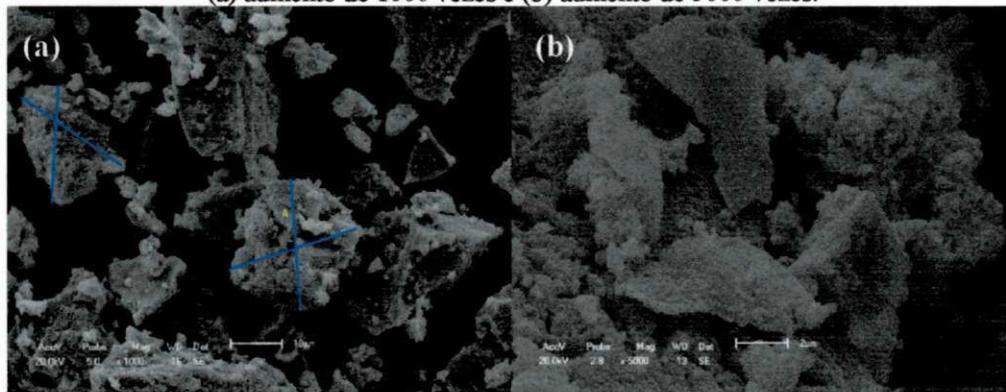
Figura 38 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,3$:
(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Para Figura 39a, referente à amostra dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$), verificou-se na micrografia que a morfologia apresentou a formação de aglomerados grandes e pequenos, na forma de blocos irregulares com larga distribuição e de aspecto frágil, ou seja, constituídos por partículas finas (friáveis) ligadas por forças fracas, sendo portanto facilmente desaglomerados (Figura 39b). O tamanho dos aglomerados para esta amostra variou entre 4,33 e 29,66 μm , com tamanho médio de 13,69 μm .

Figura 39 - Microscopia eletrônica de varredura para a amostra $x = 0,4$:
(a) aumento de 1000 vezes e (b) aumento de 5000 vezes.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

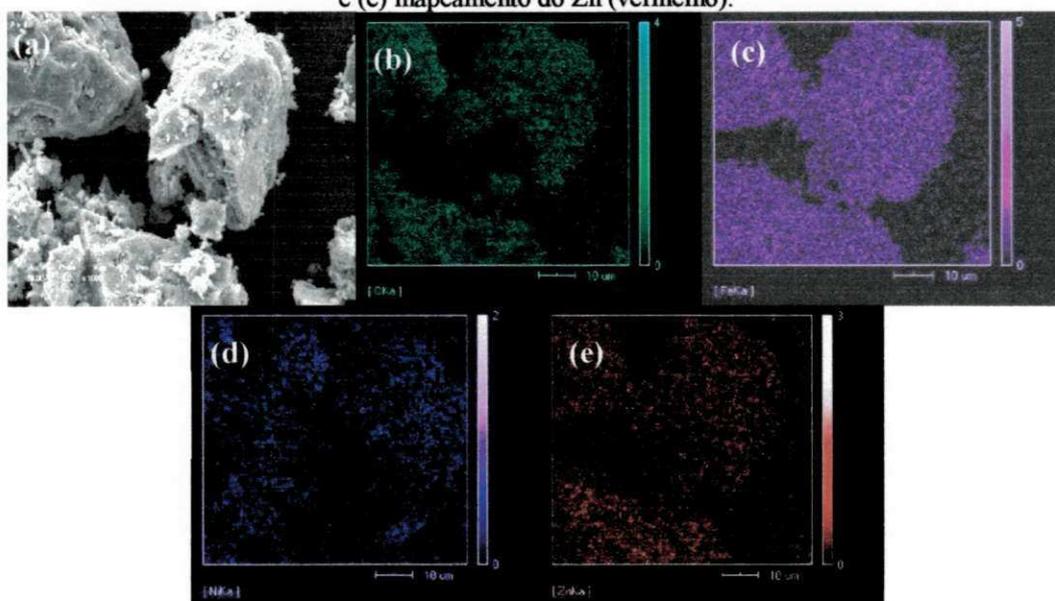
De forma geral foi possível verificar que a dopagem com íons de Cu^{2+} , proporcionou uma redução no tamanho dos aglomerados, porém o estado de aglomeração tornou-se maior à medida que se aumentou a concentração de cobre. Comparando-se o tamanho médio de aglomerado para a amostra $x = 0,0$ (sem cobre) que foi de 23,33 μm , com o tamanho médio de aglomerado para a amostra $x = 0,4$ mol de Cu^{2+} , que foi de 13,69 μm , verificou-se uma redução de 59% no tamanho médio de aglomerados. As micrografias revelam que para as amostras estudadas a morfologia foi constituída por aglomerados na forma de blocos irregulares constituídos por partículas finas ligadas fracamente. Isso confirma a análise dos resultados discutidos anteriormente para o tamanho de partícula obtido por intermédio da área superficial para tais amostras.

As Figuras 40 e 41 ilustram as micrografias com o mapeamento dos elementos presentes nas amostras para $x = 0,0$ e $0,4$ mol de Cu^{2+} , que correspondem aos dois sistemas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As micrografias com o mapeamento para as demais dopagens estudadas encontram-se no Apêndice B. A partir do mapeamento realizado por EDS acoplado ao MEV, foi possível a identificação e avaliação da distribuição dos elementos Fe, Zn, Ni, Cu e O, que são os constituintes principais do espinélio inverso estudado.

Mediante a Figura 40, observou-se no espectro de EDS, picos característicos do O, Fe, Ni e Zn, provenientes da fase espinélio da ferrita Ni-Zn, e ainda que todos esses elementos identificados nas micrografias se encontram bem distribuídos. Verificou-se também, que a concentração do ferro identificado com a cor rosa (Figura 40c) foi à maior, comprovando que a ferrita é constituída em sua maioria por óxidos a base de ferro, resultado que está em concordância com o teor de óxido de ferro (Fe_2O_3)

identificado na amostra $x = 0,0$ de 68,322% obtido pelo EDX apresentado na Tabela 20. A quantidade de níquel representada pela cor roxa (Figura 40d), e zinco representado pela cor vermelha (Figura 40e), apareceram em menor quantidade, e também revelaram uma boa distribuição na amostra. Para esta amostra os dados de EDX identificaram valores de 16,161 e 17,113% para os óxidos de NiO e ZnO, respectivamente. O oxigênio que aparece mapeado na cor verde (Figura 40b) também indica uma boa distribuição. De modo geral, o mapeamento indicou que a amostra confirma a estequiometria da fase da ferrita.

Figura 40 - MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,0 mol de Cu^{2+} ($x = 0,0$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (roxa), (d) mapeamento do Ni (roxo) e (e) mapeamento do Zn (vermelho).

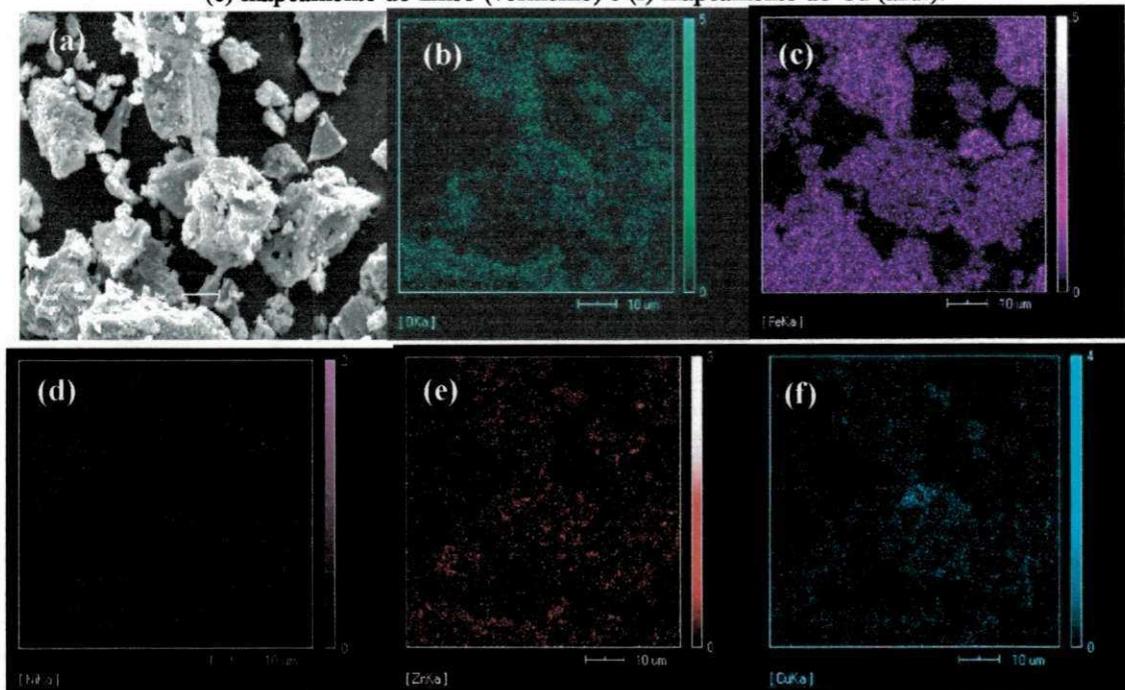


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

Mediante análise da Figura 41, observou-se que além do mesmo comportamento dos íons distribuídos no espinélio da amostra $x = 0,0$, verificou-se também que no lugar dos íons antes abundantes de Ni^{2+} , tem-se a presença abundante e a distribuição dos íons de Cu^{2+} . Pois, para este espinélio teve a substituição de 0,4 mol de Ni^{2+} por íons de Cu^{2+} , sendo, portanto, identificado os elementos constituintes O, Fe, Zn, Ni e Cu. De maneira geral, verificou-se que a síntese de combustão foi eficiente na obtenção do espinélio com boa distribuição dos elementos presentes.

Comparando o mapeamento dos íons de Fe, Zn e O identificados na Figura 40 para a amostra $x = 0,0$, com o mapeamento identificado na Figura 41 para a amostra $x = 0,4$, se verificou uma boa coerência. Com relação aos íons de Ni (Figura 40d) identificado na amostra $x = 0,0$ verificou-se um teor bem mais elevado quando comparado com a presença deste elemento identificado na amostra $x = 0,4$ (Figura 41d), o que comprovou a efetiva substituição dos íons de Ni^{2+} por íons de Cu^{2+} , como pode ser visto pela concentração elevada identificada no mapeamento da Figura 41f. Pelo EDX verifica-se que o teor deste óxido presente na amostra $x = 0,4$ foi de 11,255%.

Figura 41 - MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} ($x = 0,4$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo) (e) mapeamento do zinco (vermelho) e (f) mapeamento do Cu (azul).



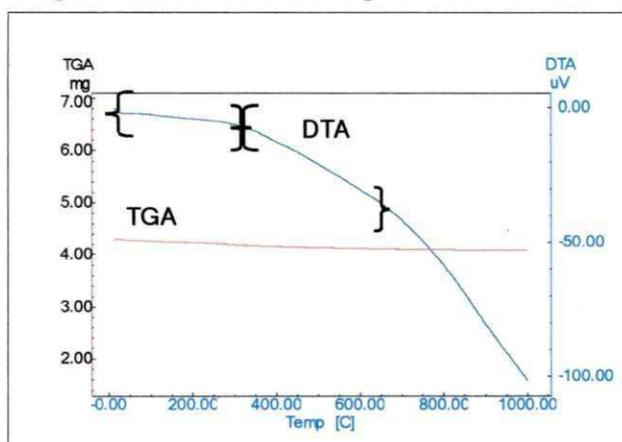
Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2011.

4.7 Análise Termogravimétrica (TG)

Os termogramas referentes às amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, obtidas por reação de combustão, encontram-se ilustradas nas Figuras 42, 43, 44, 45 e 46. As análises termogravimétricas realizadas avaliaram a estabilidade e o comportamento térmico das amostras quando submetidas a uma rampa de aquecimento.

Conforme as curvas sobrepostas TGA e DTA da Figura 42, referente a amostra sem dopagem com Cu^{2+} , verificou-se que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo entre 28-312°C, que corresponde à evaporação de água residual, com 2,47% da perda de massa e 0,21 mg da perda de massa total, correspondente a 4,37%. Observaram-se também dois eventos exotérmicos, na curva DTA, nas temperaturas de 350°C e 650°C (onde houve a segunda perda de massa de 1,90%), que possivelmente atribui-se aos nitratos e carbonatos residuais, e a cristalização da fase do espinélio. Estes dois eventos também foram relatados por Wu et al., (2005), quando estudaram o efeito do combustível sobre a química e propriedades electromagnéticas da ferrite de Ni-Zn dopada SiO_2 . Lima et al., (2006), quando obtiveram as ferritas de Ni-Zn, pelo método do citrato precursor, calcinadas a 350°C/3,5h observaram a presença destes dois eventos, sendo, o primeiro evento ocorrido por volta de 28-300°C, e foi atribuído a eliminação de moléculas de água, e o segundo evento entre 300-600°C, o qual correspondeu a eliminação de orgânicos voláteis (nitratos e carbonatos).

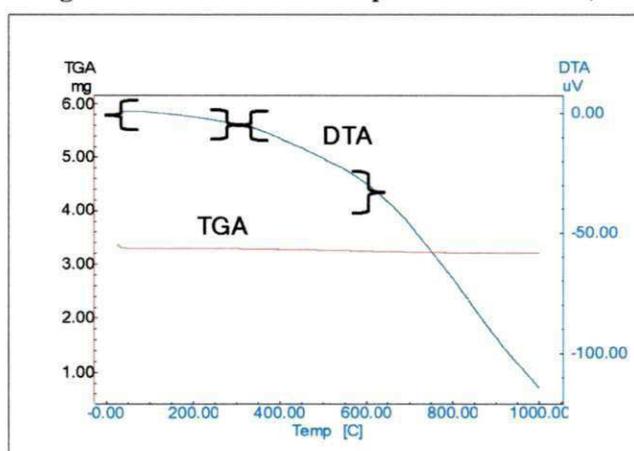
Figura 42 - Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,0$.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Para a amostra $x = 0,1$, conforme ilustrado na Figura 43, observou-se mediante a curva TGA, que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 25-325°C, que corresponde à evaporação da água residual, com 2,02% da perda de massa e 0,13 mg da perda de massa total, correspondente a 3,7%. Na curva DTA, foram observados dois eventos exotérmicos, nas temperaturas de 350°C e 560°C, que possivelmente atribui-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinélio, respectivamente.

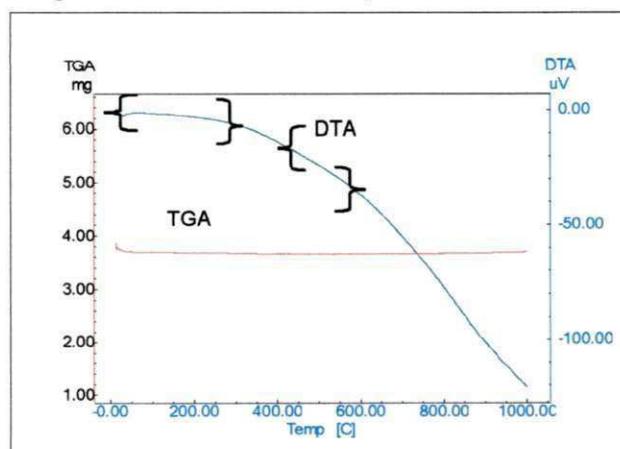
Figura 43 - Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,1$.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Para a amostra $x = 0,2$, conforme ilustrado na Figura 44, observou-se mediante a curva TGA que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 28-311°C, que corresponde à evaporação da água residual, com 2,13% da perda de massa e 0,11 mg da perda de massa total, correspondente a 3,1%. Na curva DTA, foram observados também dois eventos exotérmicos, nas temperaturas de 450°C e 560°C, que possivelmente atribui-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinélio, respectivamente.

Figura 44 - Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,2$.

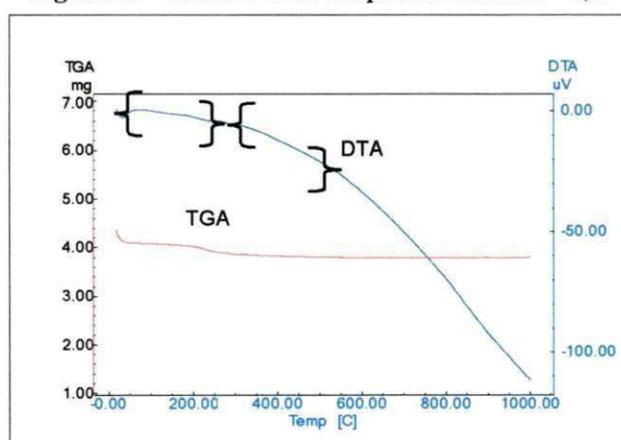


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Para a amostra $x = 0,3$, conforme ilustrado na Figura 45, observou-se mediante a curva TGA que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 28-311°C, que corresponde à evaporação da água residual, com 4,23% da perda de massa e 0,41 mg da perda de massa total, correspondente a 9,76%. Na curva DTA, foram observados também dois eventos exotérmicos, nas temperaturas de 350°C e 560°C, que possivelmente atribui-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinélio, respectivamente.

Como reportado por Fu et al., (2004), em seu estudo sobre a preparação e propriedades magnéticas de ferritas $Ni_{0,25}Cu_{0,25}Zn_{0,5}$ por combustão induzida por micro-ondas, a perda de massa antes de 100°C na curva de TGA é atribuída à evaporação da água residual. O pico exotérmico observado em torno de 550°C na curva DTA é induzido pelo nitrato residual e matéria orgânica e o outro pico observado em 620°C corresponde à cristalização da fase espinélio.

Figura 45 - Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,3$.

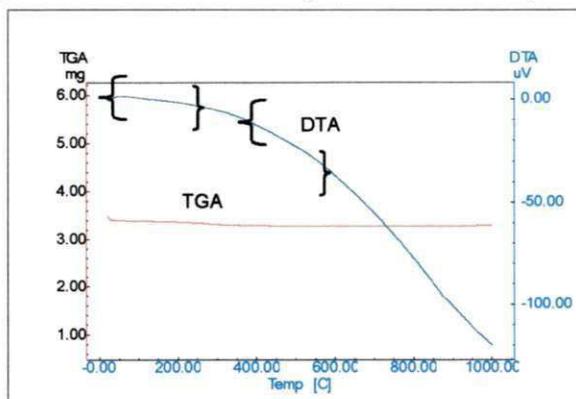


Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Para a amostra $x = 0,4$, conforme ilustrado na Figura 46, observou-se mediante a curva TGA que a primeira perda de massa ocorreu no intervalo de 28-311°C, que corresponde à evaporação da água residual, com 2,02% da perda de massa e 0,23 mg da

perda de massa total, correspondente a 3,9%. Na curva DTA foram observados dois eventos exotérmicos, nas temperaturas de 450°C e 560°C, que possivelmente atribui-se aos nitratos residuais e a cristalização da fase do espinelio, respectivamente.

Figura 46 - Curvas TGA/DTA para a amostra $x = 0,4$.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Nas análises das curvas TGA-DTG, de forma geral, observou-se que as amostras estudadas apresentaram boa estabilidade térmica, visto que não foi verificado elevados valores de perda de massa. A maior perda de massa ocorreu para a amostra $x = 0,3$, sendo apenas de 9,76%. Assim, ambas as amostras avaliadas como material catalítico caracterizam-se como estáveis, ou seja, não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados.

Com a finalidade de uma melhor visualização concernente as perdas de massa apresentadas pelas amostras analisadas, uma vez que o comportamento térmico das amostras quando submetidas a uma rampa de aquecimento foi tão estável, que não ficou evidente nas curvas de TGA e DTA sobrepostas apresentadas nas Figuras 42 a 46, foram descritos na Tabela 22 estes pequenos valores de perda e o intervalo em que ocorreram.

Tabela 22 - Comportamento térmico das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, sintetizadas por reação de combustão.

Amostras	1ª Perda de Massa (°C)	2ª Perda de Massa (°C)	Perdas de Massa Total (%)
$x = 0,0$	28 - 312	350 - 650	4,37
$x = 0,1$	25 - 325	350 - 560	3,70
$x = 0,2$	28 - 311	450 - 560	3,10
$x = 0,3$	28 - 311	350 - 560	9,76
$x = 0,4$	28 - 311	450 - 560	3,90

4.8 Teor de Carbono

Por meio da Tabela 23, foram descritos os resultados dos teores de carbono das amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, obtidas por reação de combustão. Analisando os resultados dos teores de carbono, observou-se que para todas as amostras o teor de carbono residual foi baixo, indicando que as temperaturas de combustão foram

suficientemente altas para eliminar o carbono presente nos reagentes utilizados. De forma geral, a dopagem com Cu^{2+} também favoreceu uma diminuição do teor de carbono. Tal constatação pode ser justificada devido às temperaturas de combustão alcançadas por essas referidas amostras dopadas, terem sido maiores que a alcançada para a amostra $x = 0,0$ (sem dopagem), de forma que ocasionou uma queima mais completa dos reagentes envolvidos.

Tabela 23 - Dados correspondentes aos teores de carbono presentes nas amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$.

Dopagem	Teor de Carbono (%)
$x = 0,0$	0,376
$x = 0,1$	0,379
$x = 0,2$	0,173
$x = 0,3$	0,120
$x = 0,4$	0,139

Os dados evidenciam que o percentual de carbono mais elevado foi encontrado nas amostras dopadas com $x = 0,0$ e $x = 0,1$ mol de Cu^{2+} . Possivelmente devido a amostra $x = 0,0$ ter apresentado a menor temperatura de combustão durante a síntese (646°C), a liberação de carbono não foi tão eficiente, de forma que ocasionou um maior teor de carbono residual. Para a amostra $x = 0,1$, muito embora a temperatura de combustão tenha sido superior (900°C), em relação a amostra $x = 0,0$, o tempo de chama e o tempo total da reação de síntese foram inferiores. Isto pode explicar esse mais elevado valor do teor de carbono, possivelmente por causa das condições alcançadas na síntese não terem sido tão efetivas para a liberação de carbono, como o foram para as demais amostras estudadas.

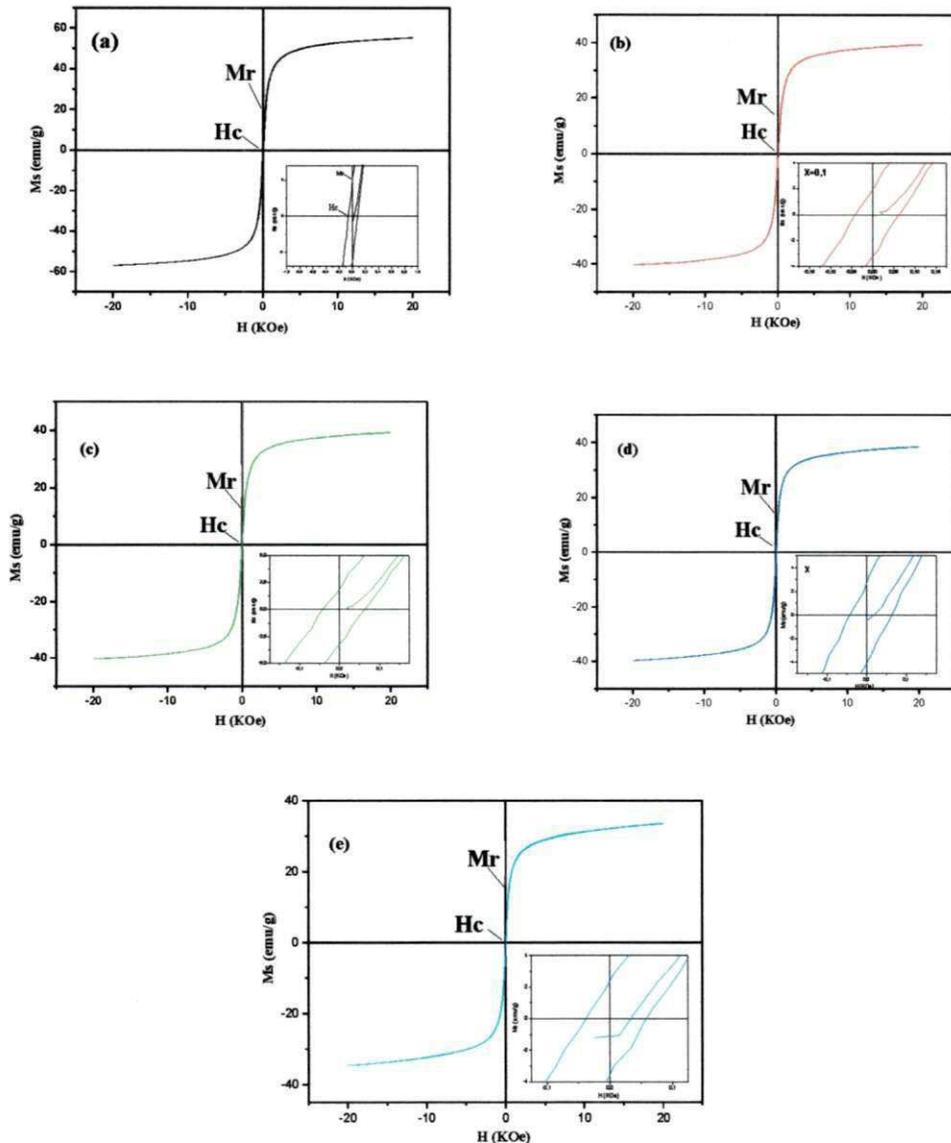
4.9 Medidas Magnéticas

A Figura 47 ilustra a dependência da magnetização de saturação (M_s) em função do campo magnético aplicado (H) para as amostras $x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$, em estudo. Por meio das curvas $M \times H$, foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (W_B) da curva de histerese $M \times H$. 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.

De modo geral, pode-se observar que as amostras de ferrita Ni-Zn dopadas com diferentes teores de cobre, apresentaram curvas de histerese com características magnéticas de um material magnético mole, ou seja, magnetos não permanentes, que se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade. Filho et al., (2011) e Lima et al., (2007), quando estudaram as características magnéticas das ferritas Ni-Zn, Ni-Cu-Zn, também observaram curvas de histerese bastante estreitas, com valores de M_r

(magnetização remanente) e H_c (campo coercivo) muito baixos, que caracterizam materiais magnéticos muito moles (Soft).

Figura 47 - Curvas de histerese $M \times H$ referentes às amostras: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,1$; (c) $x = 0,2$; (d) $x = 0,3$ e (e) $x = 0,4$, obtidas via reação de combustão.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Mediante o momento magnético de Bohr de cada cátion presente nas amostras estudadas, é possível se ter uma avaliação do momento magnético teórico da rede do espinélio inverso. De acordo com a teoria de Bohr, os íons de Ni^{2+} possuem momento magnético de $2 \mu_B$, os íons de Cu^{2+} possuem momento magnético de $1 \mu_B$, os íons de Fe^{3+} possuem momento magnético de $5 \mu_B$ e os íons de Zn^{2+} possuem momento magnético de $0 \mu_B$ (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 dopagem utilizada neste estudo.

A Tabela 24 descreve o momento magnético teórico da rede estimado para cada dopagem avaliada.

Tabela 24 - Momento magnético teórico da rede estimado para cada sistema avaliado.

Dopagem	Sistema	Cálculo	μ_B
x = 0,0	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow + 16 (0,5 \times 2 + 1,5 \times 5) \uparrow$	48,0
x = 0,1	$Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow + 16 (0,4 \times 2 + 0,1 \times 1 + 1,5 \times 5) \uparrow$	47,2
x = 0,2	$Ni_{0,3}Cu_{0,2}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow + 16 (0,3 \times 2 + 0,2 \times 1 + 1,5 \times 5) \uparrow$	46,4
x = 0,3	$Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow + 16 (0,2 \times 2 + 0,3 \times 1 + 1,5 \times 5) \uparrow$	45,6
x = 0,4	$Ni_{0,1}Cu_{0,4}Zn_{0,3}Fe_2O_4$	$8 (0,5 \times 0 + 0,5 \times 5) \downarrow + 16 (0,1 \times 2 + 0,4 \times 1 + 1,5 \times 5) \uparrow$	44,8

Mediante os cálculos teóricos estimados para cada sistema da ferrita em estudo, de acordo com a substituição dos íons de Ni^{2+} por íons de Cu^{2+} nos sítios octaédricos de coordenação 6 da rede do espinélio inverso, pode-se verificar que o aumento da dopagem com os íons de cobre ocasiona uma redução no momento magnético teórico líquido da rede do espinélio. Então, experimentalmente é de se esperar que a adição do cobre cause uma redução nos valores de magnetização.

Os resultados da medida dos parâmetros de histerese das amostras x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 0,3 e x = 0,4, obtidas a partir das curvas de histerese da Figura 47, estão ilustrados na Tabela 25. De modo geral, verifica-se que à medida que se aumentou o teor de Cu^{2+} , ocorreu uma diminuição nos valores de magnetização de saturação máxima das amostras, este comportamento já era esperado devido à substituição dos íons de Ni^{2+} por íons de Cu^{2+} nos sítios octaédricos de coordenação 6 da rede espinélio.

Tabela 25 - Medida dos parâmetros de histerese, obtidas a partir das curvas de histerese para as amostras x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 0,3 e x = 0,4.

Dopagem	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (KOe)	M_r/M_s	W_b (emu/g xKOe)
x = 0,0	55	4,8	0,06	0,196	997,99
x = 0,1	49	2,0	0,04	0,153	705,58
x = 0,2	47	2,0	0,04	0,165	847,64
x = 0,3	38	2,7	0,04	0,204	692,92
x = 0,4	35	2,3	0,04	0,202	594,92

Pode-se observar que os valores de magnetização de saturação máxima e mínima obtidos, foram de 55 e 35 emu/g, para as amostras x = 0,0 e x = 0,4, respectivamente. A magnetização de saturação obtida pela amostra x = 0,0 foi de aproximadamente 36,4% superior a obtida pela amostra x = 0,4. Este comportamento pode ser explicado pela substituição dos íons Ni^{2+} por Cu^{2+} nos sítios octaédricos, uma vez que a amostra x = 0,0 não apresenta a presença do Cu^{2+} em sua estrutura química, diferentemente da amostra x = 0,4 que apresenta o maior teor de Cu^{2+} na sua estrutura, resultando em uma queda da magnetização. Portanto, os valores experimentais determinados estão em concordância com os valores teóricos relatados na Tabela 24.

O valor de magnetização de saturação máxima obtida nesse trabalho para a amostra x = 0,0 (sem dopagem do cobre), foi de 51% superior ao relatado por Elsayed

et al., (2012), que foi de 28,2 emu/g, quando sintetizou através do método de electrodeposição a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

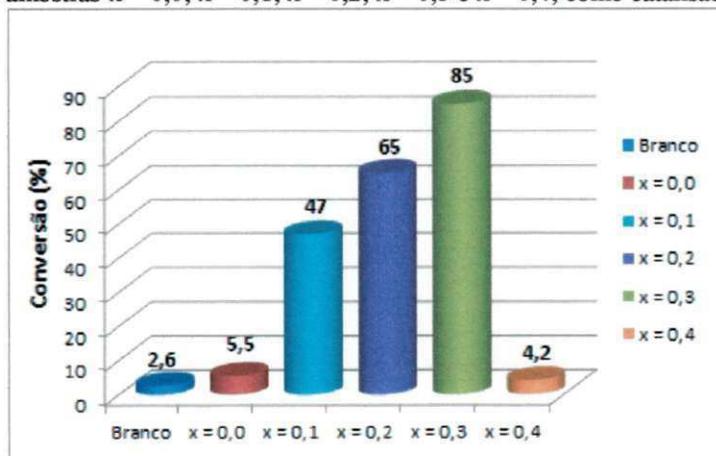
Torquato et al., (2008), quando avaliaram a estrutura, microestrutura e propriedade magnética das amostras sinterizadas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre, de composição nominal $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$ mol), previamente preparadas por reação de combustão, visando sua aplicação em dispositivos magnéticos moles, também observaram que houve uma redução da magnetização de saturação de 12,7%, comparando a composição $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com relação a composição pura ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

Em relação ao campo coercitivo foi observado que os valores se mantiveram praticamente constantes, mesmo com o aumento da concentração de Cu^{2+} . Em relação às perdas por histerese pode-se observar que houve uma redução com o aumento da concentração do Cu^{2+} , com exceção da amostra $x = 0,1$. Este comportamento também foi observado por Torquato (2008).

4.10 Testes Catalíticos de Bancada

Os testes catalíticos de bancada foram executados por meio do processo de transesterificação do óleo de soja via rota metílica para as amostras $x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 0,3$ e $x = 0,4$, com a finalidade de avaliação do desempenho catalítico em função da dopagem com os íons de Cu^{2+} . A Figura 48 ilustra os resultados alcançados mediante a utilização das amostras estudadas como catalisadores na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

Figura 48 - Gráfico da conversão em éster metílico alcançada com o uso das amostras $x = 0,0; x = 0,1; x = 0,2; x = 0,3$ e $x = 0,4$, como catalisadores.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

De acordo com o gráfico (Figura 48), observou-se que a amostra analisada como catalisador sem a dopagem com íons de Cu^{2+} ($x = 0,0$), apresentou uma conversão efetiva em ésteres metílicos (biodiesel) baixa, de 2,9%, levando em consideração o teste em branco feito sem a presença do catalisador. Isto pode ser atribuído a elevada magnetização de saturação apresentada pela amostra (55,42 emu/g), a qual durante a

reação de transesterificação a barra magnética (ímã permanente) atraiu fortemente o material, fazendo com que parte do catalisador não participasse de forma efetiva durante a reação, mesmo a amostra tendo apresentado uma elevada área de superfície, característica que é importante para atuar como um bom catalisador.

De forma geral, também se observou que o aumento progressivo da dopagem com Cu^{2+} em substituição aos íons de Ni^{2+} na ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, favoreceu um aumento crescente da conversão efetiva, com exceção da amostra dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} , mesmo verificando-se uma redução da área de superfície com a adição do Cu^{2+} . Deste modo, verifica-se que possivelmente existe um ponto crítico em que a conversão aumenta, e a partir deste valor há uma redução. Este valor crítico possivelmente se encontra entre o teor de $x = 0,3$ e $x = 0,4$ mol de Cu^{2+} .

No entanto, analisando-se de maneira geral os valores de conversão das amostras testadas, verifica-se que a presença do cobre ocasionou uma variação positiva e crescente no potencial catalítico durante as reações de transesterificação, sendo a maior conversão obtida de 85% para amostra $x = 0,3$. Uma justificativa para que a amostra $x = 0,4$ tenha apresentado baixo valor de conversão, e inferior que a amostra $x = 0,0$, pode ser respaldada pelo fato de que a literatura reporta que, para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos (SILVA et al., 2008). E esta referida amostra foi a que apresentou o menor valor de área superficial, mesmo tendo apresentado baixo valor de magnetização, de forma a não interferir no fato da amostra, atuando como catalisador, ficar presa a barra magnética usada para a agitação.

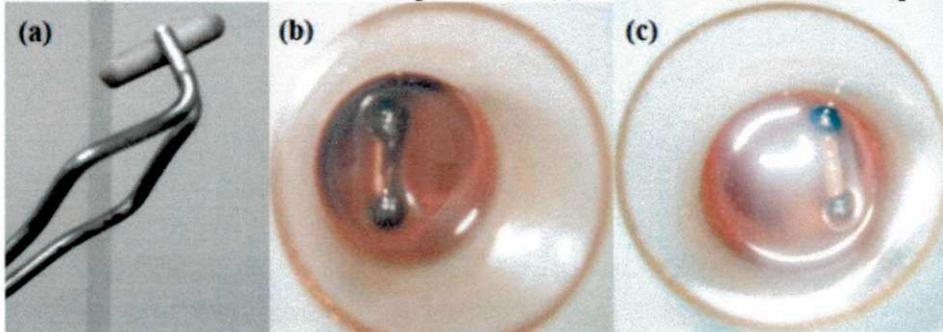
Na prática, um catalisador não possui sua superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Logo, em catálise é necessário determinar a superfície realmente ativa, em geral, constituída por um conjunto de átomos denominados de sítios, os quais possuem atividade catalítica e por estarem acessíveis aos reagentes (SILVA et al., 2008). Então provavelmente, a amostra $x = 0,4$ possui poucos sítios ativos, de forma que não houve uma interação satisfatória entre os reagentes envolvidos. Essa baixa conversão também pode estar relacionada com o fato da reação ter ocorrido, possivelmente, na superfície dos poros, e não no seu interior.

Analisando os valores das conversões mais detalhadamente, observou-se que o resultado alcançado de 2,6% na prova em branco, ou seja, na reação de transesterificação metílica sem a presença de catalisador, evidencia a forte influência que a presença do catalisador impôs na conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, revelando assim o alto desempenho das amostras estudadas como catalisador para produção de biodiesel, com valores de conversão efetiva de 44% para $x = 0,1$; 62% para $x = 0,2$ e em especial a amostra $x = 0,3$, que se destacou com uma conversão efetiva de aproximadamente 82%. Então, provavelmente a participação dessas referidas amostras como catalisador nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja foi mais efetiva, contribuindo em valores mais altos de conversão.

A Figura 49 ilustra o comportamento das amostras $x = 0,0$ e $x = 0,3$, que alcançaram conversões de 5,5 e 85%, respectivamente, frente à barra magnética

utilizada na agitação das reações realizadas no reator de inox. Diante das imagens apresentadas, fica claro que as amostras durante a reação de transesterificação metílica do óleo de soja se comportaram diferentemente. A amostra $x = 0,0$ mais atraída, ou seja, mais retida pela barra magnética, de forma que sua participação na reação foi menor, devido uma menor interação entre os demais agentes da reação e a amostra $x = 0,3$, menos atraída pela barra magnética, favorecendo assim uma maior interação entre os demais agentes da reação (ácidos graxos e álcool), de forma a promover uma participação mais efetiva da amostra como catalisador.

Figura 49 - Fotografias do comportamento da: (a) barra magnética antes do contato com as amostras, (b) amostra $x = 0,0$ mais retida pela barra e (c) amostra $x = 0,3$ menos retida pela barra.



Fonte: AUTORIA PRÓPRIA, 2012.

Outra possível justificativa para o destaque da amostra $x = 0,3$ como melhor catalisador dentre as demais amostras avaliadas, pode ser a morfologia apresentada, composta de aglomerados na forma de esponja porosa, com elevada porosidade nos aglomerados, podendo ter contribuído para uma mais estreita interação entre os agentes da reação, desta forma culminando em resultado mais satisfatório de conversão.

Resultados semelhantemente satisfatórios do uso de ferritas Ni-Zn pura e dopada com Cu^{2+} foram reportados por Santos et al., (2011), estudando o desenvolvimento de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} para uso em reação de transesterificação para biodiesel. Os autores verificaram que a reação conduzida a 160°C , com razão molar de 1:9, 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora, o percentual de conversão foi superior a 82%. Barbosa et al., (2012), estudando a produção de biodiesel por esterificação metílica do ácido graxo de soja usando como catalisador a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em razão molar de 1:4 entre óleo e álcool, e 1% de catalisador, observaram que a ferrita apresentou atividade catalítica de 16% em 1 hora de reação. Em 4 horas de reação, o rendimento em ésteres metílicos chegou a aproximadamente 90%. Segundo os autores, tal comportamento sugere que a atividade catalítica pode estar relacionada a alta área superficial e ao volume e diâmetro de poros da ferrita mista, proporcionando uma maior acessibilidade dos substratos aos sítios ativos. Dantas et al., (2011) estudando a síntese e caracterização da ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e avaliação de seu desempenho na esterificação metílica do óleo de algodão, verificaram dos resultados reacionais que a 180°C e razão molar 1:9, o percentual de conversão foi de 87,1%.

É conhecido que o padrão de qualidade do biodiesel no Brasil é estabelecido pela legislação vigente dada pela Resolução ANP 07/2008 (ANP, 2011) e na União Européia pela norma EN 14214 (EUROPA, 2012). Ambas as normas fixam valores de concentração máximos e mínimos de diversas espécies presentes no biodiesel produzido. O teor de éster mínimo fixado tanto pelo padrão brasileiro quanto pelo padrão europeu é de 96,5% de éster presente no biodiesel. Então, levando em consideração as condições reacionais adotadas neste presente trabalho, como razão molar óleo:álcool, quantidade de catalisador, temperatura e tempo, pode-se afirmar que, a realização das reações em condições mais otimizadas, as ferritas de Ni-Zn dopadas com Cu^{2+} tem expressivo potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de éster dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente.

Desta forma, por intermédio do presente trabalho, foi possível o desenvolvimento de um produto final com amplas possibilidades de aplicação, cumprindo assim o objetivo proposto, de somar no crescimento das cerâmicas nanométricas um material novo ou para novas aplicações, com custo relativamente baixo, e principalmente possibilidade de utilização de um produto tecnológico direcionado para a própria sociedade, no que diz respeito à preservação da vida e do meio ambiente através da contribuição para produção do biodiesel, de forma a cumprir o verdadeiro papel da ciência, que deve ser o de promover o bem comum da sociedade em geral.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que:

1. O método de síntese por reação de combustão foi eficiente para preparação de ferritas de Ni-Zn pura e dopadas com Cu^{2+} , visto ter permitido a obtenção da fase desejada com tamanho de cristalito em escala nanométrica.
2. O aumento da concentração do Cu^{2+} como dopante, de forma geral levou a um aumento na temperatura máxima de reação e de ignição e contribuiu para alteração na estrutura e morfologia das amostras. Termicamente a adição do cobre não alterou o comportamento das amostras.
3. A adição do cobre alterou o comportamento magnético das amostras e interferiu na conversão catalítica do óleo de soja para ésteres metílicos. O melhor resultado de conversão foi identificado para a amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} , e ficou evidenciado que existe interferência entre a baixa área de superfície e o comportamento magnético nos valores de conversão para a amostra dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} .
4. Os catalisadores nas condições testadas revelaram-se promissores para uso na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Ressaltando-se o excelente resultado de 85% obtido para a amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} .

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Sintetizar e caracterizar ferritas Ni-Zn com dopagem de cobre entre 0,3 e 0,4 mol, com a finalidade de se identificar a influência da propriedade magnética e morfológica na conversão de ésteres (biodiesel).
2. Investigar os sítios ácidos ativos por meio da caracterização por FTIR (Raman e Piridina).
3. Sintetizar os catalisadores por reação de combustão, alterando as condições de sínteses, como mudança no teor de combustível, fonte de aquecimento e tipo de combustível, visando se obter maiores áreas de superfície.
4. Testar os catalisadores em condições brandas de reação de transesterificação avaliando a razão entre quantidade de catalisador, óleo:álcool, temperatura e tempo de reação.
5. Testar os catalisadores na reação de transesterificação utilizando outro tipo de agitação que não seja a magnética.
6. Testar os catalisadores em reação de esterificação.

REFERÊNCIAS

ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. Catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 209, p. 29-33, 2004.

ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G.; GUERRA, S. M. G. Energia, Economia e Rotas Tecnológicas. Universidade de Málaga. Málaga Espanha. ISBN: 978-84-693-6489-5. Nº Registro Biblioteca Nacional da Espanha: 10/96106. Palmas – TO, Brasil, 2010.

AL-NAKOUA, M. A.; EL-NAAS, M. H.; ABU-JDAYIL, B. Characterization and testing of sol-gel catalysts prepared as thin layers in a plate reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, Issue 10, Pages 1836-1841, 2011.

ALBARICI, V. C.; M. T. ESCOTE; E. ORHAN; R. C. LIMA; J. A. VARELA; E. LONGO; E. R. LEITE. Influência do método de síntese na obtenção de pós de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. **Cerâmica**, v. 51; p. 289-295; 2005.

ALBUQUERQUE, G. A. Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola (*Brassic napus*). Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa – PB, 100f, 2006.

ALBUQUERQUE, A. S.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A. A.; LÓPEZ, J. L.; PANIAGO, R.; PERSIANO, A. I. C. Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226-230, p. 1379-1381, 2001.

ALBUQUERQUE, A. S.; TOLENTINO, M. V. C.; ARDISSON, J. D.; MOURA, F. C. C.; MENDONÇA, R.; MACEDO, W. A. A. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. **Ceramics International**, 38 (2012) 2225-2231.

ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Nanopowders of TiO₂ obtained by combustion reaction: effect of fuels. **NSTI - Nanotech 2010**. ISBN 978-1-4398-3401-5, v. 1.

ALVES, M. A. B.; SERRA, J. C. V. Bases tecnológicas da obtenção de biodiesel. Universidade Federal de Tocantins (UFT), Palmas – TO, Brasil, 2010.

AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

ANANTHARAMAN, M. R.; MALINI, K. A.; SINDHU, S.; MOHAMMED, E. M.; DATE, S. K.; KULKARNI, S. D.; JOY, P. A.; PURIAN P. Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites. **Bulletin of Materials Science**, n. 6, v. 24, p. 623-631, 2001.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP. **Boletim Mensal de Biodiesel**, Junho de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 7, de 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

http://www.ellopuma.com.br/pdf/resolucao_anp_n7_de_19.3.2008_dou20.3.2008.pdf, . Acesso em: dezembro de 2011.

ANTIC, B.; RODIC, D.; NIKOLIC, A. S.; KACAREVIC-POPOVIC, Z.; KARANOVIC, L. J. The change of crystal symmetry and cation ordering in Li-Mg ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 336, p. 286-291, 2002.

ANURADHA, T. V.; RANGANATHAN, S.; MIMANI, T.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2237-2241, 2001.

AMARAL, D. F. Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. A Visão da Indústria Brasileira de Óleos Vegetais. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE). São Paulo – SP, p. 21, 2009.

APHESTEGUY, J. C.; DAMIANI, A.; DIGIOVANNI, D.; JACOBO, S. Microwave absorbing characteristics of epoxy resin composites containing nanoparticles of NiZn and NiCuZn-ferrites. **Journal of Physica B: Condensed Matter**, v. 404, p. 2713-2716, 2009.

AR – AGÊNCIA RURAL, Consultoria, Brasil, 2011.

Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/detalhes/9/35797>. Acesso em: 12 de maio de 2011.

ARGOLO, F.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; MONTOYA-URBINA, M.; SOBRINHO, E. V. Caracterização de Ferritas do tipo $Cu_xAl_yFe_{3-x-y}O_4$ preparadas pelo método da combustão. In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas – PE, 2008.

ASAKUMA, Y.; MAEDA, K.; KURAMOCHI, H.; FUKUI, K. Theoretical study of the transesterification of triglycerides to biodiesel fuel. **Fuel**, v. 88, p. 786-791, 2009.

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.

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. XXIII Congresso Ibero americano de Catálises, 2012a.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M. Produção de Biodiesel por Esterificação Metílica do Ácido Graxo de Soja usando com Catalisador a Ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2012b.

BARBOSA, D. C.; SOUZA, F. T. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; CARVALHO, M. W. N. C.; COSTA, A. C. F. M. Emprego de $Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ como Catalisador Heterogêneo na Esterificação de Ácidos Graxos. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), T1140-2, 2011.

BARROS T. S.; BARROS, B. S.; COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L. Preparação de ZnO via reação de Combustão utilizando diferentes condições de aquecimento. In: 17º CBECIMat. Foz do Iguaçu – PR, p. 2241-2250, 2006.

BASF S.A – The Chemical Company, 2011.

BATOO, K. M. and ANSARI, M. S. Low temperature-fired Ni-Cu-Zn ferrite nanoparticles through auto-combustion method for multilayer chip inductor application. **Nanoscale Research Letters**, 2012; 7(1): 112.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P.; AMORIM, M. L. C. M. Opções para a produção de biodiesel no semi-árido brasileiro em regime de sequeiro: por que algodão e mamona. Centro Nacional de Pesquisa de Algodão - Embrapa Algodão, Campina Grande – PB, v. 220, p. 36, 2009.

BERA, J.; ROY, P. K. Effect of grain size on electromagnetic properties of $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrite. **Journal of Physica B: Condensed Matter**, v. 363, p. 128-132, 2005.

BEZERRA, M. J. O. S. Síntese e caracterização de ferritas de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores. Dissertação de Mestrado em Química na UFRN, Natal – RN, 104f, 2007.

BEZERRA, M. J. O. S.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; REZENDE, M. C.; LIMA, U. R.; RODRIGUES, M. K. C. Síntese da Ferrita de MnZn na composição $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ pelo método dos citratos precursores. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu – PR, 2006.

BEZERRA, M. J. O. S.; RODRIGUES, M. K. C.; PESSOA, R. C.; LIMA, U. R.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; REZENDE, M. C. Características magnéticas da ferrita de MnZn via método dos citratos precursores. In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis: ABC. Florianópolis – SC. Ref. 12007, v. 52, 2008.

BHISE B. V.; DONGAREM, M. B.; PATIL S. A.; SAWANT S. R. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 10, p. 922-924, 1991.

BONDIOLI, P.; BELLA, L. D. An Alternative Spectrophotometric Method for the Determination of Free Glycerol in Biodiesel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 107, p. 153-157, 2005.

BONGERS, P. F.; STUYTS, A.; GROENOU, A. B. V. Magnetism, Microstructure and Crystal Chemistry of Spinel Ferrites. **Materials Science and Engineering**, v. 3, p. 19-331, 1968.

BRESSIANI, J. C.; FONSECA, F. C.; SERRA, E. T.; FRAJNDLICH, E. U. C. Estudo Prospectivo de Materiais Avançados. Materiais Avançados para Energia no Brasil 2010-2020. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília – DF, 2009.

BRUICE, P. Y. Pearson Prentice Hall. **Química Orgânica**. 4ª ed. São Paulo – SP, v.2, 2006.

BUENO, A. C. Síntese e Caracterização da Ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 164f, 2003.

BUENO, A. R.; GOMES, L. C. F. L.; NÓBREGA, M. C. S. Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo – SP, v.1, p. 135-138, 1997.

BUSCHOW, K. H. J.; FERJEN, F. H.; KORT, K. D. Rare Earth Permanent Magnet. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 140, p. 9-12, 1995.

BUZETZKI, E.; SIDOROVÁ, K.; CVENGROSOVÁ, Z.; CVENGROS, J. Effects of oil type on products obtained by cracking of oils and fats. **Fuel Processing Technology**, p. 2041-2047, 2011.

CABRAL, A. J. O. Síntese de hexaferrita de bário dopada com cobalto-titânio por moagem quimicamente assistida, seguida de calcinação. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 163f, 2005.

CADERNOS NAE - Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Processos estratégicos de longo prazo. n. 2, p. 234, 2004.

CAHN, R. W.; HAASEN, P.; KRAMER, E. **Journal Materials Science and Technology – A**. Comprehensive Treatment, “Structure and Properties of Ceramics”. Editor: Michael V. Swain, v. 11, 1993.

CALLISTER, W. D. J. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 5ª Ed., 2002.

CAMARGOS, R. R. S. Avaliação da viabilidade de se produzir Biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte – MG, 105f, 2005.

CAMPOS, A. A.; CARMÉLIO, E. C. Construir a diversidade da matriz energética: o Biodiesel no Brasil, publicado no **Livro Biocombustíveis: a energia da controvérsia**. ABRAMOVAY, R., (organizador). São Paulo: Editora Senac. São Paulo – SP, p. 60-97, 2009.

CASTILHO, A. C. Soja - Histórico e Composição, 2005. Acessado em 15/04/2011, às 21h:30 mim. Disponível em: <http://www.nutricaoclinica.com.br/content/view/393/16/>.

CASTRO, W. S.; PIRES, D.S.; JUNIOR, A. A. C.; CORRÊA, R. R. Caracterização magnética e dielétrica da hexaferrita de bário. In: 17º Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais - CBECIMat., Foz do Iguaçu – PR, v. 17, p. 1641-1648, 2006.

CHEN, D.; YU, Y.; ZHU, H.; LIU, Z.; XU, Y.; LIU, Q.; QIAN, G. Ferrite process of electroplating sludge and enrichment of copper by hydrothermal reaction. **Separation and Purification Technology**. v, 62, p. 297-303, 2008.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Central de Informações Agropecuárias/ Acompanhamento da safra brasileira: grãos, sétimo levantamento, abril 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb>.

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 (2012) 333-337.

CORDEIRO, C. S.; ARÍZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.

COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 221f, 2002.

COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, B. B.; CUNHA, R. B. L.; SILVA, A. S.; LEAL, E. Síntese por reação por combustão do $ZnAl_2O_4$ e sua aplicação na alcoólise metílica do óleo de soja. In: 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Porto de Galinhas – PE. Ref. 02-045, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; GAMA, L.; PORTELA, F. A.; SILVA, V. J.; TORQUARTO, R. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; OLIVEIRA, J. B. L. Ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 10-17, ISSN 1809-8797, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; MORELLI, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: **Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)**. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. **Cerâmica**, v. 49, p. 168-173, 2003.

COSTA, A. C. F. M.; SILVA, V. J.; CORNEJO, D. R.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Magnetic and structural properties of $NiFe_2O_4$ ferrite nanopowder doped with Zn^{2+} . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 320, p. 370-372, 2008.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Combustion Synthesis: Effect of Urea on the Reaction and Characterization of Ni-Zn Ferrite Powders. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 9, n. 6, p. 347-352, 2002.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 1ª ed. Reading: Addison - Wesley, p. 666, 1972.

CUNHA, F. A. P. Ferritas de Níquel como Catalisadores para Reação de Combustão do Metano na Modelagem para Aplicação em Combustores de Gás Natural. Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa – PB, Brasil, 2009.

CUNHA, F. A. P. Síntese, caracterização morfológica e magnética de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre por reação de combustão. Mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa – PB, Brasil, 87f, 2004.

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.

DALL'AGNOL, A. Por que fazemos biodiesel de soja. 2007. Disponível em: <<http://www.ecoeacao.com.br>>. Acesso em: Maio de 2011.

DANTAS, H. J. Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (*Gossypiumhisputum*). Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa – PB, 86f, 2006.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C. MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of catalyst $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. In: PTECH, 2011.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. Fifteenth Edition, McGraw-Hill, inc. New York, 1999.

DENGRONG, CAI; DAN DU; SHENGWEN YU; JINRONG CHENG. Oriented growth of $Bi_2Fe_4O_9$ crystal and its photocatalytic activity. **Procedia Engineering**, 27 (2012) 577-582.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; IMER, D. Y.; BAYRAMOGLU, M.; TANRISEVEN, A.; KESKINLER, B. Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 1983-1991, 2009.

DOSSIN, T. F.; REYNIERS M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, p. 136-148, 2006.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Institute of Physics Publishing**, Bristol. p. 596, 1996.

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

EDUCAÇÃO DIGITAL 2011. Disponível em:
<http://educacaodigital2011.posterous.com/ureia>. Acesso em: maio de 2011.

EL-SAYED, A. M. Influence of zinc content on some properties of Ni-Zn ferrites. **Ceramics International**, v. 28, p. 363-367, 2002.

EUROPA, 2012. <http://www.agqm-biodiesel.de/de/services/veranstaltungen/en-14214-biodiesel-analytics-seminar-from-september-10-12-2012/>. Acesso em: agosto de 2012.

FABIANO, D. P.; ROSA, C. A.; MARCINIUK, L. L.; CARDOSO, D. L. Simulação da Reação de Esterificação para Obtenção do Biodiesel. Laboratório de Biodiesel/ Laboratório de Catálise (LabCat) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos – SP, Brasil, 2007.

FAIRWEATHER, A.; ROBERTS, F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites, Reports on Progress in Physics. **The Physical Society** London. v. 15. n.142. 1952.

FAME - FATTY ACID METHYL ESTERS. Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents. **European Committee for Standardization: Brussels**, EN 14103:2003, Fat and oil derivatives, 2003.

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.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. M. F. Avaliação do desempenho do catalisador $ZnAl_2O_4$ e $Cu/ZnAl_2O_4$ na reação de esterificação de ácidos graxos em biodiesel. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1º Congresso Latino - Americano de Cerâmica. IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R. Methanolysis of soybean oil in the presence of tin (IV) complexes. **Applied Catalysis A: General**, v. 317, p. 58-61, 2007.

FILHO, A. C. G.; FONSECA, M. G.; COSTA, I. F.; OLIVEIRA, J. B. L. Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de Níquel-Zinco obtidas por reação de combustão. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

FILHO A. C. G.; SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; OLIVEIRA, J. B. L. Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtido por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.1 (2012) 39-42. ISSN 1809-8797.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y.; LIMA, M. S.; ROCHA, B. N. Políticas públicas, dinâmica institucional e conflito de interesses: análise do programa nacional de produção e uso de biodiesel. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (FAPERJ), Rio de Janeiro – RJ, 2011.

FONTES, G. A.; FONTES, K. A. O plano nacional de produção de biodiesel – PNPB, a partir de uma análise do princípio constitucional da redução das desigualdades regionais e sociais. Anais do XIX Encontro Nacional do CONPEDI, Fortaleza – CE, Brasil, 2010.

FREITAS, N. L.; FAGURY-NETO, E.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Combustion synthesis of $\alpha-Al_2O_3$ powders. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, v. 31, p. 1243-1255, 1997.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, Issue 10, p. 870-873, 2006.

GABAL, M. A.; AL-THABAITI, S. A.; EL-MOSSALAMY, E. H.; MOKHTAR, M. Structural, magnetic and electrical properties of Ga - substituted Ni-Cu-Zn nanocrystalline ferrite. *Ceramics International*, v. 36, p. 1339-1346, 2010.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUZA, R. A. Sustainable use of biomass and natural resources for chemical innovation. *Química Nova*, v. 32, p. 571-581, 2009.

GAMA, A. M.; LANDGRAF, F. J. G.; GOUVÊA, D.; RODRIGUES, D.; JANASI, S. R. Efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. In: 57º Congresso Anual da ABM – Internacional, 2003.

GARCIA, C. M. Dissertação de Mestrado: Transesterificação de óleos vegetais. Instituto de Química - UNICAMP, Campinas – SP, 2006.

GARCIA, R. H. L.; V. USSUI; N. B. DE LIMA; E. N. S. MUCCILLO; D. R. R. LAZAR. Síntese, Microestrutura e Condutividade Elétrica do Compósito $ZrO_2: Y_2O_3/Al_2O_3$. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu – PR, Brasil, 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V. Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia (UFBA). Campus de Ondina, *Química Nova*, Salvador – BA, v. 30, n. 05. p. 1369-1373, 2007.

GHASEMI, A.; GHASEMI, E.; PAIMOZD, E.: *Influence of copper cations on the magnetic properties of NiCuZn ferrite nanoparticles*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323 (2011), p. 1541-1545.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. Biodiesel e sua Sustentabilidade. Embrapa, 2010.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Química Nova*, São Paulo – SP, v. 32, n. 3, p. 582-587, ISSN 0100-4042, 2009.

GOLDMAN, A. Magnetic ceramics (Ferrites). In: **ENGINEERED material handbook**. *Metal Park*: ASM International, v. 4, p. 1161-1165, 1991.

GOLDMAN, A. Modern Ferrite Technology. Springer, Pittsburgh, EUA (2006) 445.

GONÇALVES, P. E. Síntese e caracterização de ferrita de níquel e zinco nanocristalina por combustão, para aplicação em compósito elastomérico absorvedor de micro-ondas. Dissertação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, v. XI, p. 92, 2006.

GUEDES, J. V. C. Açúcares associados à cultura de soja no Rio Grande do Sul. *Revista Neotropical Entomology*, n.36, p. 288-293, 2007.

HAFNER, S. The absorption of some metal oxides with spinel structure, *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 115, p.331-358, 1961.

HAHN, H. T.; CAHIL, R. W.; MUSAL, H. M. Magnetic loss in the nickel-zinc- iron oxide system. *Journal of Applied Physics*, v. 64, p. 5650-5652, 1988.

HE, J.; SCHOENUNG, J. M. Nanostructured coatings. *Materials Science and Engineering A*, v. 336, p. 274-319, 2002.

HE, J. H.; S. L. YUAN; Z. M. TIAN; Y. S. YIN, P.; LI, Y. Q.; WANG, K. L.; LIU, S. J.; YUAN, X. L.; WANG, L. LIU. Magnetic properties in Fe-doped NiO Synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, p. 3293-3296, 2008.

HENDERSON, C. M. B.; CHARNOCK, J. M.; PLANT, D. A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, p. 25, 2007.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J.; ÁVILA, M. T. Avaliação da relação entre soja e produção de biodiesel. Embrapa Soja. Londrina – PR, Brasil, 2010.

HUAPING, Z.; ZONGBIN, W.; YUANXIONG, C.; PING, Z.; SHIJIE, D.; XIAOHUA, L.; ZONGQIANG, M. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, p. 391-396, 2006.

HUHEEY, J. E. Química Inorgânica, Princípios de Estrutura e Reatividade, Ed. Harla S.A., São Paulo – SP (1981).

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

JADHAV, P. A.; DEVAN, R. S.; KOLEKAR, Y. D.; CHOUGULE, B. K. Structural, electrical and magnetic characterizations of Ni-Cu-Zn ferrite synthesized by citrate precursor method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 70, p. 396-400, 2009.

JADHAV, S. D.; HANKARE, P. P.; PATIL, R. P.; SASIKALA, R. Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite. *Materials Letters*, 65 (2011) 371-373.

JADHAV, S. V.; JINKA, K. M.; BAJAJ, H. C. Nanosized sulfated zinc ferrite as catalyst for the synthesis of nopol and other fine chemicals. *Catalysis Today*, 10.1016 (2012) 01-028.

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.

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

JINSONG XIE; QINGSHENG WU; DIFANG ZHAO. Electrospinning synthesis of $ZnFe_2O_4/Fe_3O_4/Ag$ nanoparticle-loaded mesoporous carbon fibers with magnetic and photocatalytic properties. *Carbon*, 50 (2012) 800-807.

JUN, H.; MI, Y. Preparation of high - permeability NiCuZn ferrite. *Journal of Zhejiang University Science*, v. 6B, p. 580-583, 2005.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, Issue 9, p. 3439-3443, 2008.

KHAN, A. K. Research into biodiesel: Kinetics catalyst developments. Queensland, Austrália, University of Queensland. Tese de Doutorado em Engenharia Química, p. 120, 2002.

KIM, J.; HAM, C. The effect of calcining temperature on the magnetic properties of the ultra - fine NiCuZn - ferrites. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 633-637, 2009.

KIMINAMI, RUTH H. G. A. Combustion Sintesis of Nanopowder Ceramic Powder. *Kona Powder and Particles*, v.19, p.156-165, 2001.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. *Manual do Biodiesel*. São Paulo: Blücher, p. 352, 2006.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

KUCEK, K. T. Otimização da Transesterificação Etilica do Óleo de Soja em Meio Alcalino. Dissertação de Mestrado em Química: Área de Química Orgânica, UFPR, p. 107, 2004.

KUO, H. W.; CHANG, Y. C.; WANG, G. P. Preparation of NiZn ferrite/ SiO_2 nanocomposite powders by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 269, p. 150-155, 2004.

LEAL, E.; CAVALCANTE, A.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L. Evaluation of the catalytic activity of $ZnAl_2O_4$ on the esterification process in biodiesel preparation. In: SBPMat, 2010.

LECLERCO, E.; FINIELS, A.; MOREAU, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related catalysts. *Journal American Oil Chemistry Society*, v. 78, p. 1161-1165, 2001.

LEE, J. D. Química Inorgânica, 4ª Ed., Ed. Edgard Blucher Ltda, S. Paulo – SP (1997).

LI, Q.; WANG, Y.; CHANG, C. Study of Cu, Co, Mn and La doped NiZn ferritenanorods synthesized by the coprecipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 523-526, 2010.

LIMA, P. C. R. O biodiesel no Brasil e no mundo e o potencial do Estado da Paraíba. Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Centro de Documentação e Informação. Coordenação de Biblioteca. 2007. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br>.

LIMA, U. R. Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal – RN, 121f, 2007.

LIMA, U. R.; BEZERRA, M. J. O. S.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; RESENDE, M. C. Síntese da Ferrita de Níquel Zinco pelo Método dos Citratos Precursores. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu – PR, Brasil.

LIMA, U. R.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; ARAÚJO, J. H.; RESENDE, M. C.; RODRIGUES, M. K. C. Avaliação magnética de ferritas de Ni-Zn dopadas com cobre. 47ª CBQ, 2007.

LIMA, U. R.; PESSOA, R. C.; NASAR, M. C.; NASAR, R. S.; OLIVEIRA, J. F.; ARAÚJO, J. H. Estudo magnético das ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. In: 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas – PE, Referência: 109-015, 2008.

LIN, C. H.; WANG, C. W.; FU, Y. P. Characterization of Ni-Cu-Zn ferrite prepared from industrial wastes. **Ceramics Internacional**, v. 35, p. 2325-2328, 2009.

LISBOA, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etilicado ácido láurico, perspectivas de aplicação na produção de Biodiesel. Dissertação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia. Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba – PR, 2010.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN JR., J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 138-148, 2007.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN, J. R.; J. G.; BRUCE, D. A. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. **Journal of Catalysis**, v. 245, Issue 2, p. 381-391, 2007.

LOUER, D.; ROISNEL, T. *DICVOL91* For Windows, Laboratoire de Cristalochimie, Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, France, 1993.

LUZ, G. E.; SANTOS, A. G. D.; MELO, A. C. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.) over LaSBA-15 mesoporous materials. **Fuel Processing Technology**, 2011.

MANGRULKAR, P. A.; MEENAL, M. J.; TIJARE, S. N.; POLSHETTIWAR, V.; LABHSETWAR, N. K.; RAYALU, S. S. Nano cobalt oxides for photocatalytic hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, xxx (2012) 1-5.

MARCINIUK, L. L. M. Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais. Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas – SP, 2007.

MARCONATO, M. S.; SANTINI, G. A. Alternativas para a geração de energia renovável no Brasil: a opção pela biomassa. CEPEAGRO/UNESP/TUPÃ. In: XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Rio Branco – AC, 2008.

MATTEI, L. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória, Situação Atual e Desafios, v. 41, n. 04, 2010.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia, UnB. **Revista Brasileira de Políticas Internacionais**. Brasília – DF, v. 51, n. 2, 2008.

MATHUR, P.; THAKUR, A.; LEE, J. H.; SINGH, M. Sustained electromagnetic properties of Ni-Zn-Co nanoferrites for the high frequency applications. **Materials Letters**, v. 64, Issue 24, p. 2738-2741, 2010.

MCCURRIE, R. A. Ferromagnetic material: structure and properties. San Diego: Academic Press, p. 297, 1994.

MENDES, W. S.; SILVA, I. J.; FONTES, D. O.; RODRIGUEZ, N. M.; MARINHO, P. C.; SILVA, F. O.; AROUCA, C. L. C.; SILVA, F. C. O. Composição química e valor nutritivo da soja crua e submetida a diferentes processamentos térmicos para suínos em crescimento. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 56, n. 2, p. 207-213, 2004.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agentes and Sn (IV) organometalic complexes as catalysts, employing two diferent types of reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 105-109, 2009.

MENEGHETT, S. M. P; MENEGHETTI, M. R., COSTA, A. M. C.; SALES, J.A. A; DA SILVA, I. Transesterificação de Óleo de Soja a Biodiesel Utilizando Catalisador Básico Sólido. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília – DF, 2007.

MENEZES, R. R. Desenvolvimento de sistemas susceptores para sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Carlos – SP. 166f, 2005.

MENG, W.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of magnetic material containing $MgFe_2O_4$ spinel ferrite from a Mg-Fe (III) layered double hydroxide intercalated by hexacyano ferrate (III) ions. **Journal Materials Chemistry and Physics**. v. 86, n. 1, p. 1-4, 2004.

MESHARAM, M. R. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 271, p. 207-214, 2004.

MESHARAM, M. R.; NAWAL, K. AGRAWAL, B. SINHA, P. S. M. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009.

MIRZAEI, O.; SHAFYEI, A.; GOLOZAR, M. A.; SHOKROLLAHI, H. Influence of MoO_3 and V_2O_5 co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461; p. 312-315, 2008.

MODAK, S.; AMMAR, M.; MAZALEYRAT, F.; DAS, S.; CHAKRABARTI, P. K. XRD, HRTEM and magnetic properties of mixed spinel nanocrystalline Ni-Zn-Cu ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 473, p.15-19, 2009.

MOORE, J. W. **Físico-química**. 4. ed. americana. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, São Paulo – SP, p. 423, 1976.

MORETTO, E; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. 1ª ed. São Paulo: Livraria varela, p. 149, 1998.

MOURA, A. E. G. Síntese, sinterização e caracterização de ferritas á base de Ni-Zn. Dissertação de Mestrado em Química, 107f. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal – RN, 2008.

MSOMI, J. Z.; MOYO, T.; DOYLE T. B. Magnetic properties of bulk and nanosized (Zn; Cu; Cd) $0,5Ni_{0,5}Fe_2O_4$ ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 310, p. 2534-2536, 2007.

NAM, J. H.; JOO, Y. H.; LEE, J. H.; CHANG, J. H.; CHO, J. H. Preparation of NiZn ferrite nanofibers by electrospinning for DNA separation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 321, p. 1389-1392, 2009.

NIE, K.; XIE, F.; WANG, F.; TAN, T. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, Issues 1-4, p. 142-147, 2006.

NOHARA, E. L. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtido pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos

magnéticos. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos – SP, 2003.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: possibilidades e desafios. **Química Nova na Escola/Química e Sociedade**, n. 28, 2008.

PARENTE, E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Tecbio, Fortaleza – CE, p. 29, 2003.

PAULO, E. G. Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico. Absorvedor de Micro-ondas. Dissertação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro – RJ, 92f, 2006.

PESSOA, R. C. Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas NiZn. Tese de Doutorado em Química, UFRN, Natal – RN, p. 42, 2009.

PESSOA, R. C.; LIMA, U. R.; OLIVEIRA, J. F.; NASAR, R. S.; NASAR, M. C.; HWANG, M. K. Síntese e caracterização de nanoferritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor. In: 18 ° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas – PE, 2008.

PINHEIRO, D. R.; PONTES, F. A.; BRAGA, J. A. L. S.; GONÇALVES, J. C. S.; PEREIRA, L. F. Tecnologia do óleo de Soja. Universidade Federal do Pará (UFPA)/Instituto de Tecnologia (ITEC), Belém – Pará, 2009.

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

PORTELA, F. C.; OLIVEIRA, J. B. L.; RODRIGUES, R. F.; ARAUJO, A. C. G.; GAMA, L. Síntese e caracterização de ferritas Ni-Cu-Zn preparadas por reação de combustão. **Periódico Tchê Química**, v. 5, N. 10 - Ago/2008. Porto Alegre – RS. Brasil.

RAMOS, L. P. **Química Nova**, 2004. Acessado em 15/04/2011, às 21h00min.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, edição n. 31, p. 28-37, 2003.

RANE, K. S.; VERENKAR, V. S. M.; SWANT, P. Y. Hydrazine method of synthesis of γ -Fe₂O₃ use ful in ferrites preparation. Part IV - preparation and characterization of magnesium ferrite, MgFe₂O₄ from γ -Fe₂O₃ obtained from hydrazinated iron oxyhydroxides and iron (II) carboxylato-hydrazinates. **Journal of Materials Science Materials Electronics**, v. 10, p. 133-140, 1999.

RAO, P. B.; CHONG-OH, K.; CHEOLGI, K. Influence of V_2O_5 additions on the permeability and power loss characteristics of Ni-Zn ferrites, **Materials Letters**, v. 61, p. 1601-1604, 2007(b).

RAO, P. B.; RAO, S. P. S. V.; RAO, K. H. X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 33, p. 4454-4458, 1997.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? In: II Seminário de Gestão de Negócios. Curitiba: UNIFAE, Curitiba – PR, 2005.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. New York: John Wiley & Sons, 1996.
Revista Globo Rural. Nova moeda no campo, Edição 299, 2010.

RESENDE S. M. A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos. Recife: Universitária da UFPE, 1996.

REZLESCU, E.; SACHELARIE, L.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties of Ni-Zn-Me Ferrites. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, p. 3962-3967, 2000.

RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C. F. M.; BERNARDI, M. I. B.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. "Avaliação da estrutura e morfologia de pó manométrico de ZnO dopado com Mn^{+2} preparado pelo método Pechini". In: 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas – PE, 2008.

RIBEIRO, P. Síntese por reação de combustão e caracterização de ferritas Ni-Zn dopada com íons Cu^{2+} e Al^{3+} . Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande – PB, 106f, 2011.

RIBEIRO, U. L. Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco. Dissertação de Mestrado em Química, UFRN, Natal – RN. 135f, 2006.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.

ROBERT, C. O. Modern Magnetic Materials - Principles and Applications. Ed. A Wiley - Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., New York, p. 129-130, 1942.

ROSE, J. W., COOPER, J. R. In: Tecnal Data on Fuels & Ed. London: British National Committee, v. 5, p. 246-400, 1997.

RUSSELL, J. B. Química Geral, v. 1. 2º Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1994.

SAGPYA – Secretaria de Agricultura Eganadería Pesca y Alimentation. Instituto Interamericano de Cooperaciun para la Agricultura - IICA. Perspectivas de los combustibles em La Argentina y en Brasil, p. 150, 2006.

SABA, A.; ELSAYED, E.; MOHARAM, M. AND RASHAD, M. M. Electrochemical Synthesis of Nanocrystalline $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ Thin Film from Aqueous Sulfate Bath. **International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology**, v. 2012, Article ID 532168, 8 pages. doi:10.5402/2012/532168.

SAKAI, T.; KAWASHIMA, A.; KOSHIKAWA, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3268-3276, 2009.

SANCHEZ F.; VASUDEVAN P.T. Enzyme Catalyzed Production of Biodiesel From Olive Oil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, Humana Press, v. 135, p. 1-14, 2006.

SANKPAL, A. M.; SURYAVANSHI, S. S.; KAKATKAR, S. V.; TENGSHI, G. G.; PATIL, R. S.; CHAUDHARI, N. D.; SAWANT, S. R. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 186, p. 349-356, 1998.

SANTOS, J. R. D.; COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, J.; RAMOS, S. O.; SILVA, A. S.; DINIZ, V. C. S. Desenvolvimento de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre para uso em reação de transesterificação para biodiesel. 55º CBC, 2011, Ref.: 02-065.

SANTOS, J. R. J. Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias. Tese de Doutorado em Química, UFPB, João Pessoa – PB, 2008.

SANTOS, P. T. A. Síntese por reação de combustão e caracterização de ferrita Ni-Zn dopada com íons Cu^{2+} e Al^{3+} . Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande – PB, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELLI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal Brazilian Chemical Society**. São Paulo – SP, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SCHUCHARDT, U. L. F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. In: II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, 2006.

SEDIRI, F.; N. GHARBI. Controlled hydrothermal synthesis of $VO_2(B)$ nanobelts. **Materials Letters**, v. 63, p.15-18, 2009.

SEDLÁI, M.; MATEJEC, V.; GRYGAR, T.; KADLECOVÁ, J. Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. **Ceramics International**, v. 26, p. 507-512, 2000.

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

SERRA, T. M. Desenvolvimento de catalisadores a base de estanho (IV), para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, via transesterificação e esterificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas (UFAL), 2010.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, **Fuel**, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. "Biodiesel Production Using Anionic Ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst". **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 416-421, 2007.

SHINDE, T. J.; GADKARI, A. B.; VASAMBEKAR, P. N. D. C. Resistivity of Ni-Zn ferrites prepared by oxalate precipitation method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, p. 87-91, 2008.

SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3279-3292, 1999.

SILEO, E. E.; ROTELO, R. R.; JACOBO, S. E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. **Journal of Physic B: Condensed Matter**, v. 320, p. 257-260, 2002.

SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Catalisador de $Ni_{0,4}Cu_{0,1}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ para reação esterificação de biodiesel. 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010.

SILVA, C. L. M. Obtenção de Ésteres Etílicos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol. Dissertação de Mestrado em Química: Área de Química Inorgânica, UNICAMP, Campinas – SP, p. 78, 2005.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. Caracterização de materiais catalíticos. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 15252 - PUD/198, 2008.

SILVA, N. L. Otimização das Variáveis de Processo da Transesterificação (etanólise) do Óleo de Mamona: Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UNICAMP, Campinas – SP, p. 115, 2006.

SILVA, V. A. Propriedades eletromagnéticas de absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferritas de $CaNiTi$ e $CaCoTi$ e em nanoferritas de $NiZn$, $NiCuZn$ e $BaNiTi$. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica. Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). São José dos Campos – SP, 207f, 2008.

SILVA, V. J. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cromo. Dissertação 110f. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Campina Grande – PB, 2007.

SIMÕES, A. N.; VIEIRA, D. A.; SILVA, M. C.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4.2, p. 26-31, ISSN 1809-8797, 2009.

SIVOZHELEZOVA, V.; BRUZZESEB, D.; PASTORINO, L.; PECHKOVA, E.; NICOLINI, C. Increase of catalytic activity of lipase towards olive oil by Langmuir-film immobilization of lipase. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 44, p. 72-76, 2009.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, No. 2, 268-273, 2012.

SOARES, I. P. Produção de biodiesel por rota supercrítica. Embrapa Agropecuária, 2011.

SOLHY, A.; CLARK, J. H.; TAHIR, R.; SEBTI, S.; LARZEK, M. Transesterifications catalysed by solid, reusable apatite-zinc chloride catalysts. **Green Chemistry**, v. 10, p. 871-874, 2006.

SOUZA, J. K. D.; FILHO, P. F. A.; SILVA, D. I. O.; LIRA, B. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para transesterificação. In: I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa – PB, 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 (2010), p. 493.

STEFANESCU, M.; STOIA, M.; CAIZER, C.; STEFANESCU, O. Preparation of x(Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄)/(100-x)SiO₂ nanocomposite powders by a modified sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 342-348, 2009.

SU, H.; ZHANG, H.; TANG, X.; JING, Y.; LIU, Y. Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, p. 17-21, 2007.

SU, HUA; ZHANG, HUAI-WU; TANG, XIAO-LI; JING, YU-LAN. Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites doped with MnO₂. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, Issue 1, Pages 109-113, January 2011.

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

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

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

TIAN, Q.; LI, J.; WANG, Q.; WANG, S.; ZHANG, X. Structure and magnetic properties of $Ni_{0.11}Zn_xCo_{0.03}Fe_{2.86-x}O_4$ ferrite. Films deposited on Ag-coated glass substrates by wet chemical method. **Thin Solid Films**, v. 518, Issue 1, p. 313-318, 2009.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. Física Para Cientistas e Engenheiros, v. 3, Ed. LTC, 5ª Ed, 2009. Brasil.

TOLMASQUIM, M. T. Fontes renováveis de energia no Brasil. Rio de Janeiro: Interciência, Rio de Janeiro – RJ, 2003.

TORQUATO, R. A.; PORTELA, F. A.; GAMA, L.; CORNEJO, D. R.; REZENDE, S. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.: Avaliação da microestrutura e das propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre. **Revista Cerâmica**, v. 54, p. 55-62, 2008.

TSAY, C. Y.; LIU, K. S.; LIN, T. F.; LIN, I. N. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multiplayer chip inductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 209, p. 189-192, 2000.

UBRARIO - União Brasileira do Biodiesel. **Revista Institucional**. O Combustível da Sustentabilidade. O Combustível ecológico que mudou a matriz energética. Brasília – DF, p. 17, 2009.

USDA – United States Department of Agriculture, EUA, 2011.

VANIM, J. A. Alquimistas e Químicos: o Passado, o Presente e o Futuro. 12ª Ed. São Paulo, Editora Moderna, 1999.

VARSHNEY, D and YOGI, A. Structural and transport properties of stoichiometric and Cu^{2+} doped magnetite: $Fe_{3-x}Cu_xO_4$. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, Issues 2-3, (2010), Pages 434-438.

VASANTHI, V.; SHANMUGAVANI, A.; SANJEEVIRAJA, C.; KALAI SELVAN, R. Microwave assisted combustion synthesis of $CdFe_2O_4$: Magnetic and electrical properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324 (2012) 2100-2107.

VENCATO, A. Z.; RIGON, L.; CORRÊA, S.; REETZ, E.; ROSA, G.R.; BELING, R.R. Anuário Brasileiro da Soja. Santa Cruz do Sul: Ed. Gazeta Santa Cruz, p. 144, 2010.

VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 757-767, 2009.

VIEIRA, D. A. Síntese por energia de micro-ondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Campina Grande – PB. 110f, 2009.

WALDRON, R. D. Infrared spectra of ferrites. **Physical Review A**, v. 99, p. 1727-1735, 1955.

WANG, L.; LI, L.; DU, W.; LIU, D.; LI, Z. Lipase-catalyzed biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate with absorbent present in tert-butanol system. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, Issues 1-4, p. 29-32, 2006.

WANG, Y.; XU, F.; LI, L.; LIU, H.; QIU, H.; JIANG, J. Magnetic properties of a substituted Ni-Zn-Cr ferrites via rheological phase synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, p. 769-773, 2008.

WANG, Z.; SAXENA, S. K.; LAZOR, P.; O'NEIL, H. S. C. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr_2O_4 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, p. 425-431, 2002.

WILSON, A.; MISHRA, S.R.; GUPTA, R.; GHOSH, K. Preparation and photocatalytic properties of hybrid core-shell reusable CoFe_2O_4 -ZnO nanospheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 324 (2012) 2597-2601.

WU, K. H.; CHANG, Y. C.; WANG, G. P. Preparation of NiZn ferrite/ SiO_2 nanocomposite powders by sol-gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 269, p. 150-155, 2004.

WU, K. H.; TING, T. H.; YANG, C. C.; WANG, G. P. "Effect of complexant/fuel on the chemical and electromagnetic properties of SiO_2 -doped Ni-Zn ferrite". **Materials Science and Engineering: B**, 123, 227-233 (2005).

XIE, W.; YANG, Z. Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. **Catalysis Letters**, v. 117, p. 159-165, 2007.

YONGSHENG FU; HAIQUN CHEN; XIAOQIANG SUN; XIN WANG. Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, 111-112 (2012) 280-287.

YU, L et al. Thermal and structural analysis on the nanocrystalline NiCuZn ferrite synthesis in different atmospheres. **Journal of the Magnetism and Magnetic Materials**, v. 301, p. 100-116, 2006.

ZAH, S.; HASHIM, M.; DAUD, R. A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni-Zn ferrite by sol-gel technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, p. 177-182, 2007.

ZENG, J.; DU, W.; LIU, X.; LIU, D.; DAÍ, L. Study on the effect of cultivation parameters and pretreatment on *Rhizopus oryzae* cell-catalyzed transesterification of vegetable oils for biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 43, Issues 1-4, p. 15-18, 2006.

ZHANG, Y.; STANGLE, Y, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials*, v. 9, p. 1997-2004, 1994.

ZHAO, D. L.; LV, Q.; SHEN, Z. M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, p. 634-638, 2009.

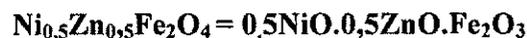
APÊNDICE A

Cálculos teóricos (EDX) referentes aos percentuais de cada óxido presente para cada amostra estudada ($x = 0,0$; $x = 0,1$; $x = 0,2$; $x = 0,3$ e $x = 0,4$), com as diferentes concentrações utilizadas.

Os dados do Apêndice A são referentes ao cálculo teórico dos percentuais de óxidos existentes na Ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ pura e dopada com cobre em diferentes concentrações deste dopante ($0 \leq x \leq 0,4$ mol).

✓ Para a composição $x = 0,0$:

1º) Com base nos dados das massas molares de cada componente químico presente, calculou-se a massa molecular total da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, como abaixo:



- $0,5NiO = 0,5 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 37,355 \text{ g}$
 - $0,5ZnO = 0,5 \text{ mol} \times (65,37+16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $Fe_2O_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700 \text{ g}$
- | | |
|--------------------|-----------------|
| Massa total | <u>237,74 g</u> |
|--------------------|-----------------|

2º) Calculou-se o valor percentual de cada óxido que compõem a amostra $x = 0,0$ pela seguinte equação:

$$\% XO = \frac{M_X}{M_T} \cdot 100$$

Em que:

$XO \rightarrow$ composto óxido

$M_X \rightarrow$ massa do composto óxido

$M_T \rightarrow$ massa total da composição

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $NiO = 15,712\%$
- $ZnO = 17,113\%$

- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,174\%$

✓ Para a composição $x = 0,0$:



- $0,4\text{NiO} = 0,4 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 29,884\text{g}$
 - $0,1\text{CuO} = 0,1 \text{ mol} \times (63,54 + 16,00) \text{ g/mol} = 7,950 \text{ g}$
 - $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700\text{g}$
- | | |
|--------------------|------------------|
| Massa total | 238,223 g |
|--------------------|------------------|

Calculando o valor percentual de cada óxido:

$$\% XO = \frac{M_x \cdot 100}{M_t}$$

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $\text{NiO} = 12,544\%$
- $\text{ZnO} = 17,078\%$
- $\text{CuO} = 3,337\%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,038$

✓ Para a composição $x = 0,2$:



- $0,3\text{NiO} = 0,3 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 22,413\text{g}$
 - $0,2\text{CuO} = 0,2 \text{ mol} \times (63,54 + 16,00) \text{ g/mol} = 15,908 \text{ g}$
 - $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700\text{g}$
- | | |
|--------------------|------------------|
| Massa total | 238,706 g |
|--------------------|------------------|

Calculando o valor percentual de cada óxido:

$$\% XO = \frac{M_x \cdot 100}{M_t}$$

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $\text{NiO} = 9,389\%$
- $\text{ZnO} = 17,044\%$
- $\text{CuO} = 6,664\%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,902\%$

✓ Para a composição $x = 0,3$:



- $0,2\text{NiO} = 0,2 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 14,942\text{g}$
- $0,3\text{CuO} = 0,3 \text{ mol} \times (63,54 + 16,00) \text{ g/mol} = 23,862 \text{ g}$

- $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700 \text{ g}$
- | | |
|--------------------|------------------|
| Massa total | 239,189 g |
|--------------------|------------------|

Calculando o valor percentual de cada óxido:

$$\% XO = \frac{M_x}{M_t} \cdot 100$$

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $\text{NiO} = 6,246\%$
- $\text{ZnO} = 17,010\%$
- $\text{CuO} = 9,976\%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,767\%$

✓ Para a composição $x = 0,4$:



- $0,1\text{NiO} = 0,1 \text{ mol} \times (58,71 + 16,00) \text{ g/mol} = 7,471 \text{ g}$
 - $0,4\text{CuO} = 0,4 \text{ mol} \times (63,54 + 16,00) \text{ g/mol} = 31,816 \text{ g}$
 - $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37 + 16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700 \text{ g}$
- | | |
|--------------------|------------------|
| Massa total | 239,672 g |
|--------------------|------------------|

Calculando o valor percentual de cada óxido:

$$\% XO = \frac{M_x}{M_t} \cdot 100$$

Obtendo-se os seguintes resultados:

- $\text{NiO} = 3,117\%$
- $\text{ZnO} = 16,975\%$
- $\text{CuO} = 13,274\%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 66,632\%$

APÊNDICE B

Micrografias obtidas a partir do mapeamento realizado por EDS acoplado ao MEV das amostras $x = 0,1$; $x = 0,2$ e $x = 0,3$ estudadas.

As micrografias do Apêndice B são referentes ao mapeamento dos elementos presentes na Ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ dopada com cobre nas concentrações de 0,1; 0,2 e 0,3 mol de Cu^{2+} . Então as Figuras 1, 2 e 3 abaixo, ilustram as micrografias que

correspondem as fases do espinélio inverso da ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Cu}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. A partir do mapeamento realizado por EDS acoplado ao MEV, foi possível a identificação e avaliação da distribuição dos elementos Fe, Zn, Ni, Cu e O, que são os constituintes principais do espinélio inverso estudado.

Figura 1 - MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} ($x = 0,1$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo), (e) mapeamento do Zn (vermelho) e (f) mapeamento do Cu (azul).

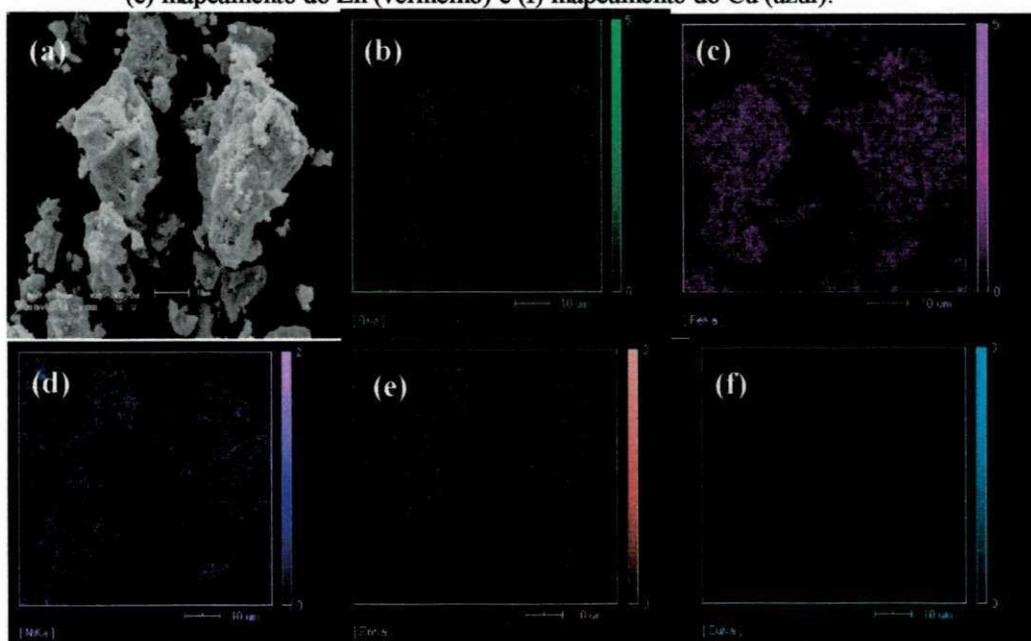


Figura 2 - MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,2 mol de Cu^{2+} ($x = 0,2$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo), (e) mapeamento do Zn (vermelho) e (f) mapeamento do Cu (azul).

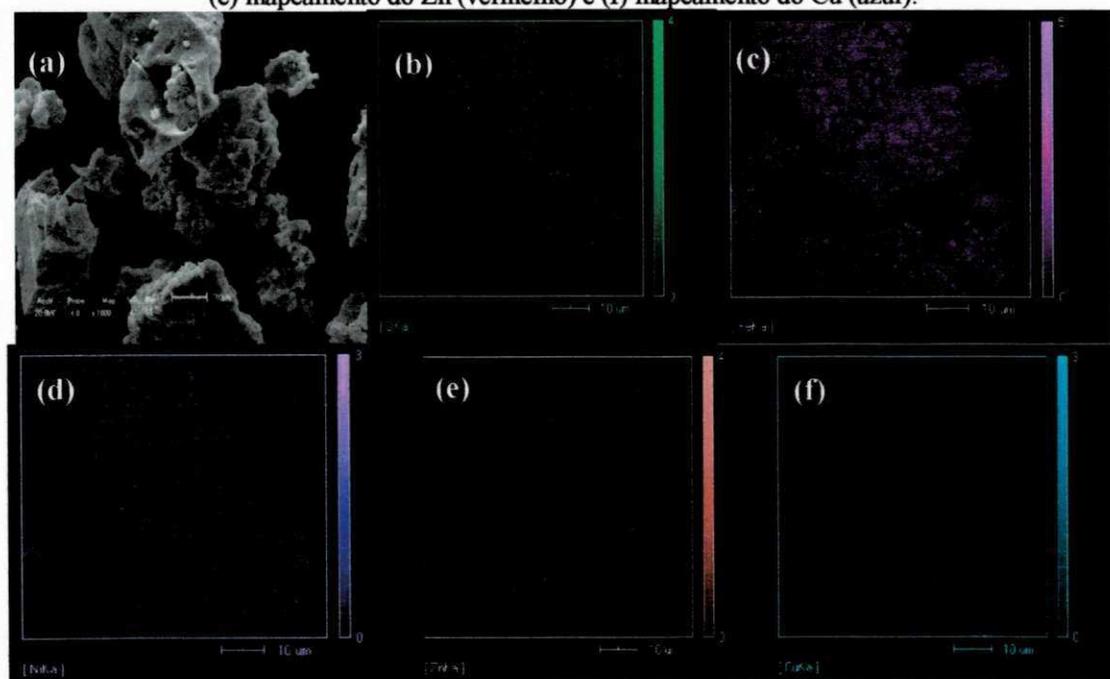
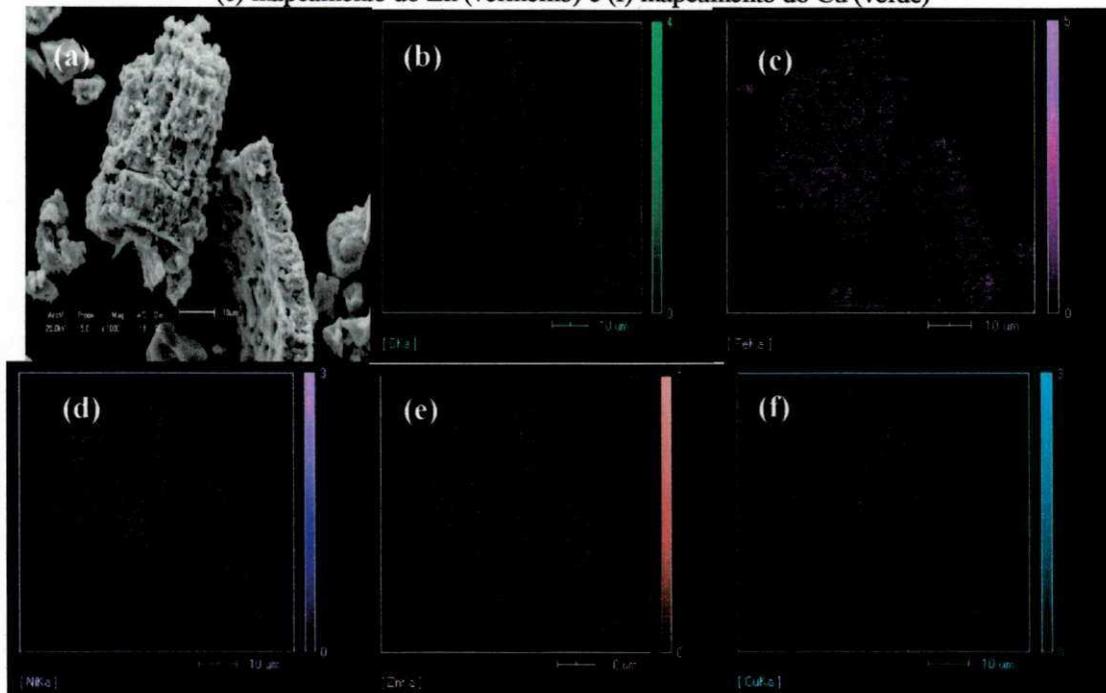


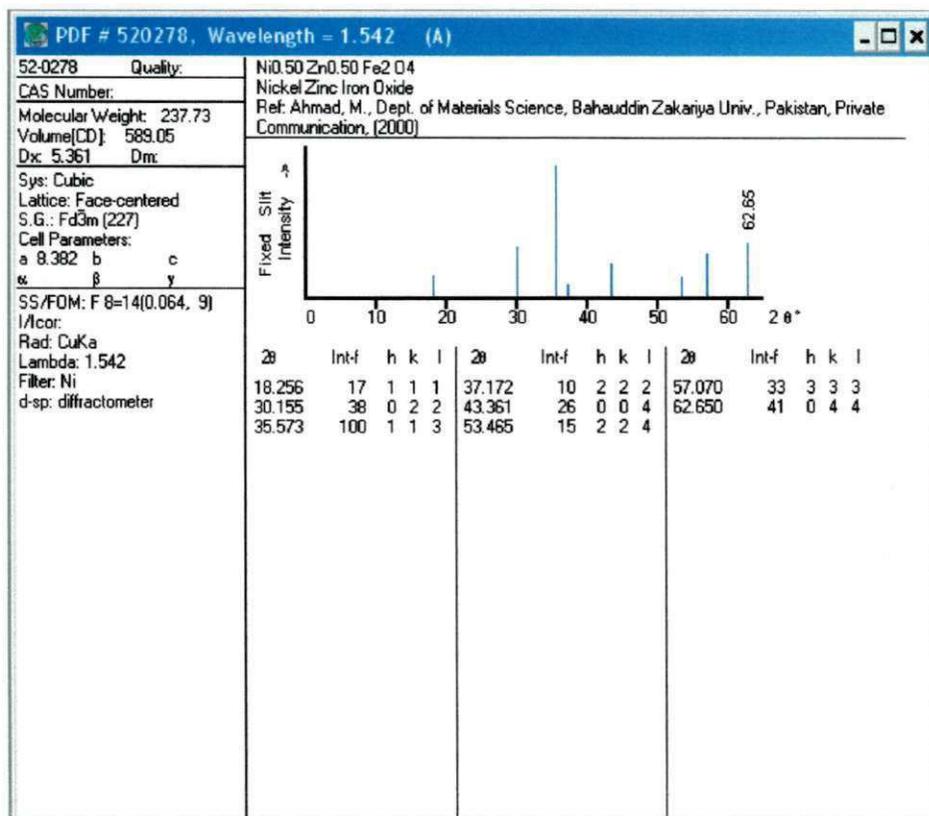
Figura 3 - MEV com análise de EDS para a ferrita Ni-Zn dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} ($x = 0,3$): (a) micrografia, (b) mapeamento do O (verde), (c) mapeamento do Fe (rosa), (d) mapeamento do Ni (roxo), (e) mapeamento do Zn (vermelho) e (f) mapeamento do Cu (verde)



ANEXO I

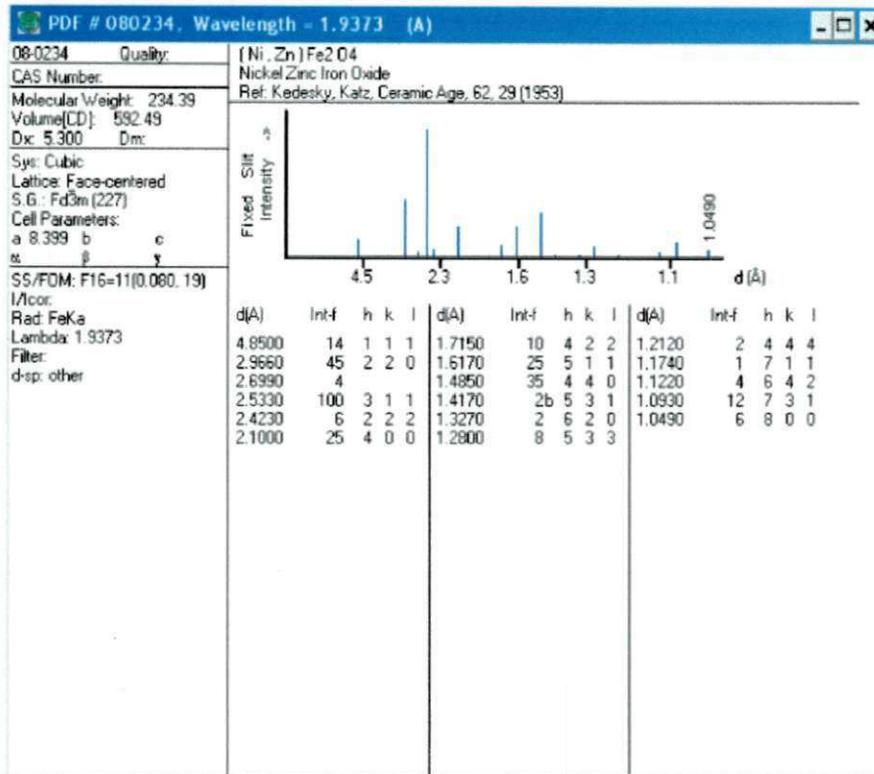
a) Ficha cristalográfica JCPDF 52-0278.

52-0278		Wavelength= 1.542				
Ni _{0.50} Zn _{0.50} Fe ₂ O ₄		2 θ	Int	h	k	l
Nickel Zinc Iron Oxide		18.256	17	1	1	1
		30.155	38	0	2	2
		35.573	100	1	1	3
		37.172	10	2	2	2
		43.361	26	0	0	4
Rad.: CuK α λ : 1.542 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.		53.465	15	2	2	4
Cut off: Int.: Diffract. I/1cor.:		57.070	33	3	3	3
Ref: Ahmad, M., Dept. of Materials Science, Bahauddin Zakariya Univ., Pakistan, Private Communication, (2000)		62.850	41	0	4	4
Sys.: Cubic S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)						
a: 8.3827	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.361 Dm:		SS/FOM: F g = 14(0.064 . 9)				
Color: Blackish brown						
Prepared by solid state technique. Constituents were 99.999% oxide powders. These were mixed, pressed and sintered at 1300 C for 20 hours. Ferrite type. Silicon used as an external stand. PSC: cF56.						
Mwt: 237.73. Volume[CD]: 589.05.						



b) Ficha cristalográfica JCPDF 08-0234.

08-0234		Wavelength= 1.9373			
(Ni,Zn)Fe ₂ O ₄	d(Å)	Int	h	k	l
Nickel Zinc Iron Oxide	4.85	14	1	1	1
	2.966	45	2	2	0
	2.699	4			
	2.533	100	3	1	1
	2.423	6	2	2	2
Rad: FeK α λ : 1.9373 Filter:	d-sp: 170.0	2.100	25	4	0
Cut off: Int.:	I/Cor.:	1.715	10	4	2
Ref: Kedesky, Katz, Ceramic Age, 62, 29 (1953)		1.617	25	5	1
		1.485	35	4	4
		1.417	2b	5	3
		1.327	2	6	2
Sys.: Cubic	S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)	1.280	8	5	3
a: 6.399	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:	
Ref: Ibid.		1.174	1	7	1
		1.122	4	6	4
		1.093	12	7	3
		1.049	6	8	0
Dx: 5.300	Dm:	SS/FOM: F ₁₆ = 11(0.080, 19)			
Color: Brownish black					
Sample formed by solid state reaction at 1250 C of pellets of 0.5 NiO and 0.5 ZnO + Fe ₂ O ₃ . Spinel, Al ₂ MgO ₄ type. PSC: cF56.					
Volume[CD]: 592.49.					



ANEXO II

✓ Tamanho Médio de Cristalito para a amostra x = 0,0:

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)
Copyright © 2006 Bráulio S. Barros
Arquivo: Tamanho cristalito.txt

No.	<2Theta>	d	<FWHM>	<Cristalito>	<Microdeformação>
01	18.3983	4.81839	0.3567	23.99	0.009441
03	30.1887	2.95804	0.3265	26.97	0.005155
08	35.5429	2.52375	0.3412	26.17	0.004532
10	37.1683	2.41703	0.3167	28.48	0.003989
12	43.1879	2.09306	0.3308	27.84	0.003533
13	53.5190	1.71084	0.3820	25.11	0.003203
16	57.0596	1.61280	0.3251	30.52	0.002484
19	62.6550	1.48155	0.3900	25.93	0.002685

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 26.88 nm
Microdeformação Média <e> = 0.004378 %

✓ Tamanho Médio de Cristalito para a amostra x = 0,1:

No.	<2Theta>	d	<FWHM>	<Cristalito>	<Microdeformação>
01	18.6316	4.75858	0.2833	30.54	0.007324
04	30.4550	2.93277	0.3300	26.69	0.005165
11	35.7973	2.50639	0.3053	29.46	0.003998
15	37.4300	2.40073	0.2600	35.25	0.003201
17	43.4080	2.08295	0.3360	27.41	0.003572
20	53.8050	1.70242	0.3700	26.02	0.003075
22	57.2607	1.60762	0.3014	33.25	0.002272
25	62.8417	1.47759	0.3300	31.22	0.002225

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 29.98 nm
Microdeformação Média <e> = 0.003854 %

✓ **Tamanho Médio de Cristalito para a amostra x = 0,2:**

No.	<2Theta>	d	<FWHM>	<Cristalito>	<Microdeformação>
01	18.3620	4.82784	0.1960	45.60	0.004976
03	30.1371	2.96298	0.2457	36.53	0.003812
06	35.4831	2.52786	0.2537	35.93	0.003306
09	37.1175	2.42022	0.1950	48.75	0.002333
11	43.1133	2.09651	0.3067	30.18	0.003265
12	53.4433	1.71309	0.2467	40.76	0.001975
14	56.9679	1.61518	0.2998	33.38	0.002274
16	62.5669	1.48342	0.3596	28.32	0.002462

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 37.43 nm
 Microdeformação Média <e> = 0.003050 %

✓ **Tamanho Médio de Cristalito para a amostra x = 0,3:**

No.	<2Theta>	d	<FWHM>	<Cristalito>	<Microdeformação>
02	18.4250	4.81147	0.2100	42.21	0.005357
05	30.1729	2.95955	0.2476	36.23	0.003839
10	35.5210	2.52525	0.2656	34.19	0.003472
14	37.1475	2.41833	0.2150	43.53	0.002611
16	43.1421	2.09517	0.2892	32.17	0.003061
17	53.4833	1.71190	0.3267	29.71	0.002708
18	56.9828	1.61479	0.3143	31.67	0.002396
22	62.5584	1.48360	0.2997	34.75	0.002006

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 35.56 nm
 Microdeformação Média <e> = 0.003181 %

✓ **Tamanho Médio de Cristalito para a amostra x = 0,4:**

No.	<2Theta>	d	<FWHM>	<Cristalito>	<Microdeformação>
02	18.3933	4.81969	0.2933	29.43	0.007698
05	30.1192	2.96470	0.2856	31.06	0.004486
10	35.4571	2.52966	0.3092	29.03	0.004095
13	37.0350	2.42542	0.2500	36.74	0.003103
15	43.0555	2.09919	0.3210	28.73	0.003434
16	53.3533	1.71576	0.2400	42.08	0.001916
21	56.8826	1.61740	0.3413	28.90	0.002630
24	62.4615	1.48567	0.3330	30.82	0.002266

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 32.10 nm
 Microdeformação Média <e> = 0.003703 %

ANEXO III

Relação de impurezas dos reagentes utilizados.

Tabela 1 - Impurezas dos Reagentes utilizados.

REAGENTES					
Impurezas	Nitrato de Níquel (%)	Nitrato de Zinco (%)	Nitrato de Cobre (%)	Nitrato de Ferro (%)	Uréia (%)
Cl	0,003	0,005	0,001	-	0,005
SO ₄	0,01	-	0,005	0,01	0,001
Fe	0,005	0,001	0,002	-	-
Ca	-	-	0,005	0,01	-
Mg	-	-	0,001	0,005	-
K	-	-	0,01	0,005	-
Na	-	-	0,01	0,05	-
Ni	-	-	-	-	-
Pb	-	0,02	0,001	-	0,001
Zn	0,05	-	-	-	-
Co	0,01	-	-	-	-