



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

ANTÓNIO BENJAMIM MAPOSSA

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ NA REAÇÃO
DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL**

Campina Grande – PB

2016

ANTÓNIO BENJAMIM MAPOSSA

**CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ NA REAÇÃO
DE ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

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

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande – PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M297c Mapossa, Antónia Benjamim.
Catalisadores heterogêneos a base de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ na reação de esterificação para produção de biodiesel / António Benjamim Mapossa. – Campina Grande, 2016.
101 f. : color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.

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

Referências.

1. Biodiesel. 2. Ferritas. 3. Reação de Combustão. I. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa. II. Título.

CDU 665.75(043)

VITAE DO CANDIDATO


- Especialização em ensino de Química pela UP – Moçambique (2007);
- Químico pela UP - Moçambique (2012);
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG.

ANTÓNIO BENJAMIM MAPOSSA

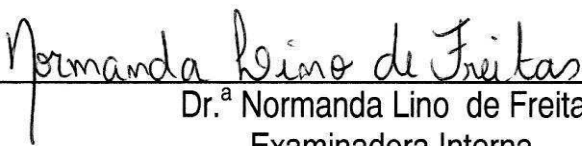
**CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ NA REAÇÃO
ESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de **Mestre
em Ciência e Engenharia de
Materiais.**

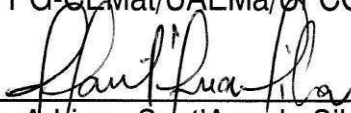
Aprovado em: 29/01/2016



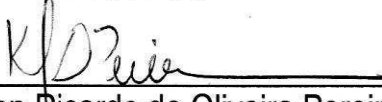
Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



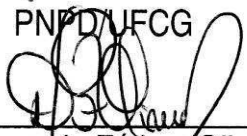
Dr.^a Normanda Lino de Freitas
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Adriano Sant'Ana da Silva
Examinador Externo
UATA/UFCG



Dr. Kleber Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo
PNPD/UFCG



Dr.^a Djane de Fátima Oliveira
Examinadora Externa
BQ/UEPB

Ao meu pai, Benjamim,
minha mãe, Angelina
e Elisa (irmã).

AGRADECIMENTOS

A Deus. Todos os dias Ele tem algo a nos ensinar.

Aos meus pais, Benjamim e Angelina. A oportunidade foi bem aproveitada e agradeço muito a vocês por ter chegado até aqui.

Aos meus irmãos Américo, Jorge, Carlitos, Jacob, Agostinho e Elisa, pelo apoio moral mesmo distante.

A orientadora, professora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, pela confiança, paciência e oportunidade oferecida para o desenvolvimento do projeto.

Aos amigos Banjaqui, Gimo, Joelda, Elvia, Verônica, Jéssica, Cristiane, Nilson, Kleberson, Pascally, Júnior, Lúcius, Noel e outros não mencionados, pelos momentos de descontração e aprendizado.

Ao Curso de Química, Departamento de Ciências Naturais, Universidade Pedagógica de Moçambique, Delegação de Manica, pela oportunidade e todo apoio prestado de modo que o trabalho se efetivasse. E são extensos para os docentes Prof. Dr. Evaristo Uaila e Mestre José Arão, pela assinatura de cartas de recomendação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, pela oportunidade em desenvolver o projeto.

Aos professores Ruth Kiminami e Manoel da Silva da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFSCar e do Departamento de Física da UNIFEI, pela realização de alguns ensaios.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, pelo conhecimento transmitido durante a lecionação das aulas.

Aos funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais Geraldo e a secretária do LabSMaC Ana Izabel.

Aos avaliadores da banca por sua apreciação, disponibilidade de tempo e importantes sugestões.

A MCTM, Ministério de Ciência e Tecnologia de Moçambique, pela cooperação com o governo brasileiro no fortalecimento da ciência sem fronteira.

A CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

*” Quando se recusa a partilhar alguma coisa
corre-se o risco de perder tudo.”*

(Desmond Tutu)

*” Algumas coisas sempre parecem impossíveis
até que sejam realizadas.”*

(Nelson Mandela)

RESUMO

A busca por combustíveis limpos tem resultado no desenvolvimento de pesquisas para o beneficiamento de óleos e gorduras, constituídos principalmente por ácidos graxos, com alto poder energético e passível de conversão em ésteres (biodiesel), mediante reações de transesterificação e esterificação com catálise homogênea, heterogênea e enzimática. Os problemas identificados no uso de esterificação com catálise homogênea podem ser minimizados pela esterificação com catálise heterogênea, que busca melhorar a efetividade da produção do biodiesel. Nesse estudo o catalisador heterogêneo desenvolvido é conhecido por ferritas, que são materiais ferrimagnéticos que vem sendo alvo de inúmeras pesquisas científicas em virtude das suas propriedades magnéticas, estabilidade química e térmica. Assim, uma aplicação que tem apresentado promissora para esses materiais é a área de catálise para o biodiesel. Com base neste contexto, esta pesquisa propôs sintetizar nanoferritas $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) por reação de combustão e avaliar a influência da substituição dos íons Ni^{2+} por íons Zn^{2+} na estrutura, morfologia e atividade catalítica em reação de esterificação do óleo de soja em presença de metanol. Durante a síntese foi realizada a medição do tempo e temperatura de chama e os produtos resultantes foram caracterizados por difração de raios X, fluorescência de raios X por energia dispersiva, análise textural por adsorção de N_2 , espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, distribuição granulométrica, densidade, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e medidas magnéticas. O biodiesel obtido foi analisado por um cromatógrafo a gás. Para esse fim, uma investigação da dependência da morfologia, magnetismo, acidez e atividade catalítica dos nanocatalisadores foram avaliados em função do teor de Zn^{2+} . O aumento do teor de Zn^{2+} causou alterações na estrutura, morfologia, magnetismo, acidez e potencial zeta das amostras, o que contribuiu significativamente para o aumento na conversão catalítica, a qual variou de 49,08% a 99,06%. Os resultados indicam que os nanocatalisadores $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ são materiais promissores para uso em reações de esterificação para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Ferritas. Reação de combustão.

ABSTRACT

The search for clean fuels has resulted in the development of research for the processing of fats and oils mainly consisting of fatty acids, high-energy power which can be converted to esters (biodiesel) by trans-esterification reactions and esterification with homogeneous catalysis, heterogeneous and enzyme. The problems identified with the use of esterification with homogeneous catalysis can be minimized by esterification with heterogeneous catalysis that seeks to improve the effectiveness of the production of biodiesel. In this study the heterogeneous catalyst developed it is itself known as ferrites which are ferromagnetic materials that have been the subject of numerous scientific studies due to their magnetic properties, chemical and thermal stability. Therefore, an application that has shown promise for these materials is the catalysis for biodiesel. Based on this background the present study concerns itself to synthesize nanoferrites $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0; 0.3; 0.5; 0.7$ and 1.0 mol of Zn^{2+}) by combustion reaction to evaluate the influence of replacement of the Ni^{2+} ions by Zn^{2+} ions in the structure, morphology, and catalytic activity in soybean oil esterification reactions in the presence of methanol. In order to find out what was really happening, during the research the time measurement and flame temperature and the resulting product was characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence energy dispersive, textural analysis by N_2 adsorption spectroscopy in the infrared Fourier transform, particle size distribution, density, scanning electron microscopy, thermal analysis and magnetic measurements. The biodiesel obtained was analysed by a gas chromatograph. It was noticed that, an investigation of the dependence of morphology, magnetism, acidity and catalytic activity of the nanocatalyst were evaluated according to the Zn^{2+} content. The findings reflected that, the increase of the Zn^{2+} content caused changes in the structure, morphology, magnetism, acidity and zeta potential of the samples, which contributed significantly to the increase in the catalytic conversion, which ranged from 49.08% to 99.06%. It was found out that $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocatalysts are promising materials for use in the esterification reaction for biodiesel production.

Keywords: Biodiesel. Ferrites. Combustion reaction.

PUBLICAÇÕES

MAPOSSA, A. B; DANTAS, J; KIMINAMI, R. H. G. A; SILVA, M. R; COSTA, A. C. F. M. Síntese do ferrospinelio $ZnFe_2O_4$ e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metálica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 10, n. 3 (2015) 137–143.

MAPOSSA, A. B; DANTAS, J; SILVA, M. R; KIMINAMI, R. H. G.; COSTA, A. C. F. M. Síntese por reação de combustão do nanocatalisador $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: Estudo catalítico para obtenção do biodiesel por reação de esterificação via rota metálica e etílica. **Revista Cerâmica**. Artigo aceito com referência nº 1959. 2015.

MAPOSSA, A. B; DANTAS, J; DINIZ, V. C. S; SILVA, M. R; KIMINAMI, R. H. G; COSTA, A. C. F. M. Nanocatalysts $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by combustion reaction and evaluated in the esterification reaction for production of biodiesel. (Submitted in: **Materials Chemistry and Physics**. 2015).

MAPOSSA, A. B; DANTAS, J; DINIZ, V. C. S; SILVA, M. R; KIMINAMI, R. H. G; COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$: Avaliação estrutural e morfológica**. Resumo. In: 59^o Congresso Brasileiro de Cerâmica. Barra dos Coqueiros- Sergipe, 2015.

MAPOSSA, A. B; SILVA, M. R; COSTA, A. C. F. M. **Comportamento magnético do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ sintetizado por reação de combustão**. In: III Encontro Técnico de Materiais e Química (8ETMQ). Rio de Janeiro, 2015.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Três etapas da reação de transesterificação	24
Figura 2 - Mecanismo de esterificação de um ácido graxo com metanol	26
Figura 3 – Estrutura do tipo espinélio	30
Figura 4 - Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B para o campo elétrico cristalino	31
Figura 5 - Fluxograma da síntese química dos produtos do nanocatalisador $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) e a utilização destes nas reações de esterificação e transesterificação simultâneas.....	46
Figura 6 – Temperatura em função do tempo reacional: (a) amostra ($x = 0,0$), (b) amostra ($x = 0,3$), (c) amostra ($x = 0,5$), (d) amostra ($x = 0,7$) e (e) amostra ($x = 1,0$)	55
Figura 7 - Difrátogramas de raios X: (a) amostra $x = 0,0$, (b) amostra $x = 0,3$, (c) amostra $x = 0,5$, (d) amostra $x = 0,7$ e (e) amostra ($x = 1,0$)	57
Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção: (a) amostra ($x = 0,0$), (b) amostra ($x = 0,3$), (c) amostra ($x = 0,5$), (d) amostra ($x = 0,7$) e (e) amostra ($x = 1,0$)	62
Figura 9 - Espectros na região do infravermelho para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	65
Figura 10 - Distribuição granulométrica para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	67
Figura 11 - MEV das amostras: (A) $x = 0,0$; (B) $x = 0,3$; (C) $x = 0,5$; (D) $x = 0,7$ e (e) $x = 1,0$	71
Figura 12 - Curvas de TG/DTG dos nanocatalisadores ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+})	72
Figura 13 - Comportamento ferrimagnético: (a) amostra $x = 0,0$; (b) amostra $x = 0,3$; (c) amostra $x = 0,5$; (d) amostra $x = 0,7$ e (e) amostra $x = 1,0$	76
Figura 14 - Conversão catalítica de ésteres metílicos obtidos a partir de amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição dos íons e momentos magnéticos de Bohr do sistema de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	32
Tabela 2 - Reagentes utilizado para a obtenção do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	42
Tabela 3 - Quantidade de reagentes utilizado na síntese da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ($x = 0,5$)	43
Tabela 4 – Variação dos nanocatalisadores em função do Zn^{2+} e as respectivas fórmulas químicas.....	45
Tabela 5 - Parâmetros avaliados durante as reações de combustão	56
Tabela 6 - Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$)	58
Tabelas 7 - Percentuais experimentais e teóricos de óxidos determinados por EDX para amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}).....	60
Tabela 8 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) das amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$)	63
Tabela 9 – Bandas e grupos característicos para amostras ($0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$)	66
Tabela 10 - Diâmetro de partículas para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	68
Tabela 11 – Valores de potencial zeta e pH para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	68
Tabela 12 - Densidade teórica, experimental, relativa e parâmetro de rede para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	70
Tabela 13 – Etapas de decomposição das amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$)...	73
Tabela 14 – Propriedades magnéticas para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}	77
Tabela 15 – Conversão do biodiesel por reação de esterificação via rota metílica	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å - Angstrom

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

C = O – Grupo Carbonilo

D_{BET} - Diâmetro Médio Equivalente

D_m - Diâmetro Médio de Partícula

DG - Distribuição Granulométrica

D_p - Diâmetro do Poro

DRX - Difração de Raios X

EDX - Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformadora de Fourier

H_c - Campo Coercitivo

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Files

LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais

mp – Massa de Pico

M_m – Massa Molar

MRT - Massa do Reagente Total

MRU - Massa do Reagente Utilizada

M_r - Magnetização Remanescente

$M(r)$ – Massa Real

$M(t)$ – Massa teórica

mr – Massa Reacional

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M_s - Magnetização de Saturação

m - Massa da Substância

n - Número de Moles

-NO₃⁻ - Íon Nitrato
- OH – Grupo Hidroxilo
PF - Ponto de Fusão
pH - Potencial Hidrogeniônico
PM - Peso Molecular
PZ – Potencial Zeta
P/Po - Pressão Relativa
Po - Pressão de Saturação
RT – Reagente Total
RU – Reagente Utilizada
S_{BET} - Área Superficial
TG/DTG – Análise Termogravimétrica
Ti - Temperatura Inicial
Tmax - Temperatura Máxima
Tp – Temperatura de Pico
tr - Tempo da Reação
tch - Tempo da Chama
UFMG - Universidade Federal de Campina Grande
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá
V - Volume de Gás Absorvido
V_o - Volume do Poro
VSM - Magnetômetro de Amostra Vibrante
ρ - Densidade Teórica (g/cm³)
ΔH° - Variação de Entalpia Padrão
Δm – Variação da Massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Biocombustível.....	21
2.2 Processos utilizados para a produção de biodiesel	24
2.2.1 Reação de Transesterificação	24
2.2.2 Reação de Esterificação	25
2.3 Catálise	28
2.4 Ferritas.....	30
2.5 Aplicações das Ferritas em Catálise	34
2.6 Aplicações das Ferritas para Biodiesel	36
2.7 Síntese de Ferritas por Reação de Combustão	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Materiais	43
3.2 Metodologia	45
3.2.1 Preparação dos Catalisadores.....	45
3.2.2 Aferição dos Parâmetros Reacionais.....	47
3.3 Caracterizações dos Catalisadores	48
3.3.1 Difração de Raios X (DRX)	49
3.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	49
3.3.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	50
3.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	51
3.3.5 Análise de Distribuição Granulométrica	51
3.3.6 Medidas do Potencial Zeta	51
3.3.7 Medidas de pH.....	52
3.3.8 Análise por Picnometria de Hélio.....	52
3.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	52
3.3.10 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	53
3.3.11 Medidas Magnéticas	53
3.3.12 Avaliação Catalítica	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55

4.1 Parâmetros Reacionais.....	55
4.2 Difração de Raios X (DRX)	57
4.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	61
4.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	62
4.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	66
4.6 Análise de Distribuição Granulométrica	67
4.7 Potencial Zeta e Medidas de pH	69
4.8 Análise por Picnometria de Hélio	70
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
4.10 Análise Termogravimétrica (TG/DTG).....	73
4.11 Medidas Magnéticas	76
4.12 Avaliação Catalítica	78
5 CONCLUSÃO	84
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86
APÊNDICE I.....	96
APÊNDICE II.....	99
ANEXO I.....	101

1 INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no planeta vem do petróleo, do carvão e do gás natural. No entanto, essas fontes são limitadas e com perspectivas de esgotamentos futuros, o que torna a busca por fontes alternativas de energia um assunto de suma importância.

A produção mundial de combustíveis de origem fóssil tem contribuído significativamente para o aumento dos problemas ambientais que afligem a sociedade moderna. Necessidades como racionalização de formas de utilização de energias não renováveis, aprimoramento de processos de produção industrial e desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente têm incentivado diversos estudos.

A energia é um fator determinante para o desenvolvimento econômico de um país e a crise energética aumenta a urgência de pesquisas nesta área. Nesse cenário, destaca-se a produção do biodiesel, que é uma alternativa viável, em termos de combustível renovável. A utilização do biodiesel como combustível torna-se, cada vez mais, um apoio às políticas governamentais na área ambiental, social e econômica. A possível redução das importações do petróleo devido aos crescentes preços do mesmo no Brasil torna o biodiesel uma interessante alternativa para o crescimento econômico do país.

Industrialmente a produção de biodiesel resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de NaOH ou KOH como catalisador. Estes catalisadores têm baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster correspondente. Entretanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, esta estratégia torna-se impraticável devido ao consumo excessivo do catalisador e a perda considerável do potencial de rendimento em biodiesel, devido a formação de sabão que impede a separação final da glicerina (Gan *et al.*, 2010). A estratégia ideal para os materiais é a de converter ambas as frações (ácidos graxos livres) em biodiesel e, para alcançar este objetivo, outra reação, a esterificação dos ácidos graxos livres, pode ser conduzida, seguida de uma etapa de transesterificação alcalina em meio homogêneo para produzir ésteres alquílicos a partir dos triglicerídeos (Gerpen, 2005).

A reação de esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um álcool na presença de um catalisador. Os catalisadores homogêneos, usualmente ácidos minerais fortes, apresentam excelentes rendimentos reacionais, mas são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Dessa forma, o desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos é o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos magnéticos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade para os equipamentos (Aranda *et al.*, 2009).

Para ser possível que os catalisadores heterogêneos possam ser utilizados em processos industriais é necessário que eles apresentem algumas características como, por exemplo: estabilidade térmica e mecânica, alta área superficial específica, elevada atividade e seletividade. Assim sendo, a literatura reporta o uso de catalisadores heterogêneos magnéticos (ferritas do tipo espinélio) voltados para a obtenção de biodiesel com resultados bastante promissores (Dantas *et al.*, 2015, Pereira *et al.*, 2015). Estes estudos visam principalmente em avaliar as propriedades texturais, térmicas e magnéticas destes materiais de modo que possam ser usados como catalisadores heterogêneos eficientes e investigar como as características intrínsecas da composição química dos diferentes sistemas de ferritas possam contribuir para a maior eficiência catalítica.

A escolha dos catalisadores magnéticos de composição química específica reportada nessa pesquisa foi baseada em uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, por exemplo, podemos citar: facilidade de separação do catalisador dos produtos, permitindo sua regeneração e reutilização, além de diminuir a corrosão dos reatores; evitar o desgaste de lodos ácidos para o meio ambiente e diminuir o risco de manipulação de grandes quantidades de ácidos líquidos.

Por outro lado, a escolha do tipo de processo reacional de esterificação utilizado para obter o biodiesel se deu em função da simplicidade desta reação para a separação dos produtos e possibilidade de permitir o uso de qualquer matéria-prima graxa que pode ser totalmente transformada em biodiesel independentemente da sua acidez e umidade. Além do fato, de que a reação gera somente o biodiesel e o subproduto a água, que pode ser reutilizada no processo da hidrólise, fechando o ciclo. Nesse processo, também se evitam os problemas de contaminação do

biodiesel porque não se obtêm a glicerina durante a reação química. Portanto, o biodiesel obtido por esterificação é de mais elevada pureza, sem necessidade de etapas de lavagem que geram efluentes e o elevado consumo de compostos químicos.

Nesse processo reacional de esterificação foi utilizado o álcool metílico, pois, apesar de sua toxicidade, sua alta reatividade com ácido graxo é garantida e permite a separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres, para além de que é de baixo custo. Foi escolhido o ácido graxo, pois a reação de esterificação deste ácido com o metanol produz o oleato de metila, que é um dos produtos existentes no biodiesel.

A soja tem contribuído de uma forma considerável na balança comercial brasileira, entretanto esta contribuição da cultura na movimentação da economia brasileira é de vital importância para o desenvolvimento do país seja pela geração de empregos ou pela adição de valor à soja industrializada. A escolha e utilização de óleo de soja como a matéria-prima para o biodiesel é justificada em função da sua maior produção em relação a outros tipos de óleos nomeadamente óleos de algodão, mamona, girassol, isto fazendo com que o óleo de soja seja abundantemente usado na indústria de alimentos tanto para fins de biocombustível.

A obtenção de nanocatalisadores foi feita utilizando a síntese por reação de combustão por se destacar como uma técnica promissora na produção de uma variedade de produtos cerâmicos, técnica fácil, segura e rápida de produzir nanomateriais homogêneos. Além de tudo isso a técnica possibilita a produção de nanomateriais em escala piloto de laboratório (Costa; Kiminami, 2012, Vieira *et al.*, 2014).

Diante disso, este trabalho foi realizado com objetivo de avaliar o desempenho dos catalisadores heterogêneos $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) na reação de esterificação por rota metílica de óleo de soja para produção de biodiesel.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustível

O biocombustível é um combustível sólido, líquido, gasoso ou mais especificamente, uma “substância derivada de biomassa renovável que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”, na concepção das autoridades brasileiras (Resolução ANP nº 26, de 30/08/2012).

Atualmente surgem duas grandes questões quando se pensa no futuro do mercado global de energia: se o mundo tem recursos energéticos suficientes para continuar a alimentar as necessidades da crescente população mundial, e a problemática das alterações climáticas.

O rápido crescimento da população mundial promove, conseqüentemente, a crescente necessidade de utilização de energia. Estima-se que em 2030 a população mundial atinja os 8,3 mil milhões, o que significa que mais 1,3 mil milhões de pessoas vão necessitar de energia. Segundo a mesma fonte, é esperado que o consumo de energia primária a nível mundial aumente 1,6% por ano de 2011 a 2030, fazendo com que o consumo mundial de energia aumente 36% (BP Energy Outlook 2030, 2013).

Nos últimos 30 anos verificou-se um crescimento constante das necessidades de energia para o setor dos transportes, principalmente devido o aumento do número de carros no mundo. Desta forma, estima-se que o uso de energia neste setor aumente cerca de 1% por ano de 2005 a 2035. O setor dos transportes apresenta-se como o segundo maior consumidor energético, a seguir ao setor industrial, totalizando 30% da energia consumida a nível mundial, dos quais 80% correspondem a transporte rodoviário. Assim, cerca de 60% da procura mundial de petróleo deve-se ao setor dos transportes uma vez que 97,6% da energia nele utilizada são provenientes do petróleo (Atabani *et al.*, 2012).

Devido à crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no

mundo. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (Suarez e Maneghetti, 2007).

O biodiesel vem sendo estudado desde o século XIX, principalmente na Europa. De acordo com os registros históricos, o inventor Rudolf Diesel em 1900, que havia patenteado o primeiro motor a gásóleo em 1892, mostrou em Paris um motor a gásóleo utilizando óleo de amendoim como combustível. Inicialmente, Rudolf Diesel tinha a intenção de utilizar nos motores a gásóleo, combustíveis de origem fóssil e de origem vegetal. No entanto, a abundância e o baixo preço do petróleo ao longo do século passado fez com que os combustíveis de origem vegetal fossem esquecidos. Na época, Diesel afirmou que “o uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje, mas estes óleos podem tornar-se, com o decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o carvão nos tempos de hoje”, situação que se verifica atualmente (Colombo e Barros, 2009).

Portanto pode se definir o biodiesel como um combustível alternativo aos combustíveis fósseis, obtido, principalmente, pela reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou de outros materiais gordurosos com elevados teores de triglicerídeos, como as gorduras animais ou óleos de fritura, que são comumente empregados na produção de ésteres de ácidos graxos (Barros; Wust; Meier, 2008).

Desde a década de 1970, o estado brasileiro vem estimulando o desenvolvimento de alternativas aos combustíveis fósseis seja a gasolina ou o diesel, por motivo de segurança energética. As primeiras experiências de produção do biodiesel surgiram em 1977, na Universidade Federal do Ceará, que culminaram com a requisição de patente do processo de produção do biodiesel em 1980 (Herrera, 2014; Caixeta, 2009).

No Brasil, o estudo de alternativas energéticas visando o desenvolvimento socioeconômico e a sustentabilidade ambiental foi datada na década de 1920. A dependência do país em relação ao petróleo é evidente em combustíveis como a gasolina e o diesel, crucial para o transporte de cargas ou passageiros. 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

alimentícios, químico e energético e, portanto, para a produção de biodiesel, (Dantas, 2012). Em 2004 foi lançado o Programa Nacional de Produção e uso de biodiesel (PNPB) visando garantir a produção do biodiesel, tendo também como objetivo o desenvolvimento regional e a inclusão social (Martins e Andrade, 2014).

A produção de biodiesel no Brasil está em constante crescimento e, segundo o governo brasileiro, há uma estimativa de 50% de crescimento até 2020 (Medeiros *et al.*, 2013). Esse crescimento pode ser explicado pelas vantagens que o biodiesel oferece, como por exemplo, menos poluente e menos emissão de gases tóxicos no processo de combustão dos motores, além da tendência do processo de produção ser mais limpo.

O Brasil é um país que contém grandes plantações de oleaginosas e, conseqüentemente, usufrui de uma diversidade de opções para produção de biodiesel a partir de plantas como as principais matérias-primas: soja, girassol, dendê, canola, mamona, palma, babaçu e amendoim. Em 13/9/2004, o congresso nacional aprovou a medida provisória 214, abrindo a possibilidade da adição de 5% (v/v) de biodiesel no diesel de petróleo comercializado. Desde então, os investimentos nesse setor de produção aumentaram, não somente por instituições governamentais, mas também empresas privadas da área (Véras *et al.*, 2013).

O Brasil, através da Lei nº 11097 de 13 de Janeiro de 2005, o PNPB autorizou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e determinou o uso opcional de B2 (2% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo) até 2008, passando então a ser obrigatório e o uso opcional de B5 entre 2008 e 2013, sendo obrigatório a partir de então (Martins e Andrade, 2014).

Atualmente todo diesel comercializado no Brasil tem adição de no mínimo 5% de biodiesel. Esse percentual de adição de biodiesel foi estabelecido pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União em 26 de outubro de 2009. Esta lei entrou em vigor em janeiro de 2010. O Brasil hoje é um grande produtor de biodiesel e tem apresentado um ritmo crescente, em 2013 o país produziu 2,9 bilhões de litros de biodiesel (ANP, 2014).

Em 2013 o montante de B100 produzido no país atingiu 2.917.488 m³ contra 2.717.483 m³ do ano anterior. Com isto, verificou-se aumento de 7,4% no biodiesel disponibilizado no mercado interno. Atualmente o percentual de B100 adicionado ao óleo diesel (puro), é de 7%, desde 11/2014 (ANP, 2014).

2.2 Processos utilizados para a produção de biodiesel

O artigo 4 da Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005, define biodiesel como biocombustível derivado de biomassa renovável para o uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentado para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcialmente ou totalmente combustíveis de origem fóssil. De acordo com esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica para a sua síntese, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos tanto pelo processo de transesterificação como pelo processo de esterificação (Suarez e Maneghetti, 2007).

O biodiesel é geralmente produzido por transesterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos, mas o processo de esterificação tem sua importância por ser um processo alternativo que possibilita a utilização de matérias-primas ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal, como a banha ou o sebo (Marchetti e Errazu, 2008).

2.2.1 Reação de Transesterificação

Na reação de transesterificação, o triglicerídeo reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador para a obtenção de ésteres (o biodiesel) e, ainda, como coproduto a glicerina. Esta reação é reversível e o seu rendimento depende essencialmente da relação molar entre o óleo e o álcool, da temperatura de reação, do álcool utilizado, da quantidade e do tipo de catalisador (ácido ou base) e também do tempo de reação (Ma e Hanna, 1999).

A estequiometria da reação de transesterificação requer que a relação seja de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo, podendo-se utilizar proporções superiores, de forma a obter elevada produção de ésteres. Como se trata de uma reação reversível, o álcool, normalmente, é usado em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos (Ma e Hanna, 1999).

Portanto a transesterificação consiste de três etapas consecutivas de reações reversíveis, conforme apresentado na Figura 1. Na primeira etapa, o

triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de éster de ácido graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula de éster. A última etapa consiste na reação do monoglicerídeo com outra molécula de álcool, produzindo a última molécula de éster do ácido graxo e a glicerina.

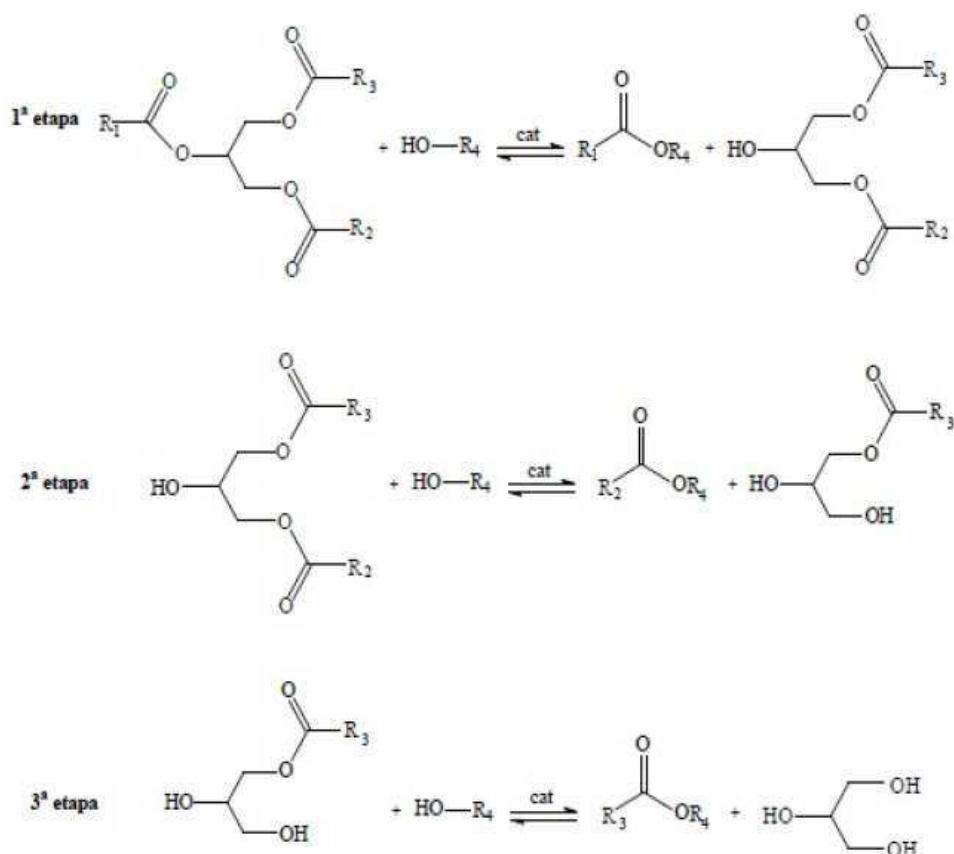


Figura 1 - Três etapas da reação de transesterificação (Vieira, 2011).

2.2.2 Reação de Esterificação

A produção de biodiesel por transesterificação básica homogêneo apresenta sérios inconvenientes que limitam a sua produção e aumentam o seu custo. Dentre estes, podem-se destacar a elevada corrosão dos reatores, a lenta e incompleta separação dos ésteres da fase que contém glicerol, além da inconveniente reação de saponificação, favorecida principalmente quando o teor de ácidos graxos livres é maior que 1,0% (Jiménes-Morales *et al.*, 2010). Dessa forma, novas rotas para a obtenção do biodiesel tornam-se importantes para o processo, principalmente quando se tem óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres.

Apesar da reação de esterificação ser um processo antigo, ainda existem muitas pesquisas por catalisadores que alcancem objetivos, como:

- Realizar as reações em quantidades equimolares dos reagentes em vez de usar um deles em excesso;
- Realizar a reação em temperaturas menores e em condições mais brandas;
- Desenvolver catalisadores que possam ser removidos do meio reacional e serem reutilizado como o caso de óxidos magnéticos, a exemplo, ferritas que é objeto do estudo desse trabalho.

A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de *Le Chatellier* que diz o seguinte “*Quando uma reação em equilíbrio é submetida a qualquer perturbação exterior, a reação tende a evoluir no sentido de contrariar o efeito da perturbação, isto é, deslocar-se-á para o sentido ao contrário a fim de minimizar esta perturbação seguinte*”. Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como a temperatura, concentração do catalisador, caráter ácido do catalisador e a quantidade dos reagentes utilizados na reação (Atkins, 2002).

Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Bronsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool a carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e transferência de um próton levando a formação do éster como demonstra a Figura 2. Deve salientar que a reação de esterificação que ocorre entre o ácido graxo e metanol, geralmente, são de primeira ordem, pois se desconsidera o metanol porque em todos os casos é usado em excesso e este não participa na *Lei de Guldberg-Waage (lei da ação das massas)*, conseqüentemente a ordem da reação está relacionada somente com a concentração do ácido graxo segundo o modelo cinético pseudo da primeira ordem: $[A] = [A_0]e^{-k_1 t}$, em que $[A]$ é a concentração final do ácido graxo, $[A_0]$ a concentração inicial do ácido graxo, k_1 a constante de primeira ordem, t o tempo em horas (Atkins, 2002; Vieira, 2011).

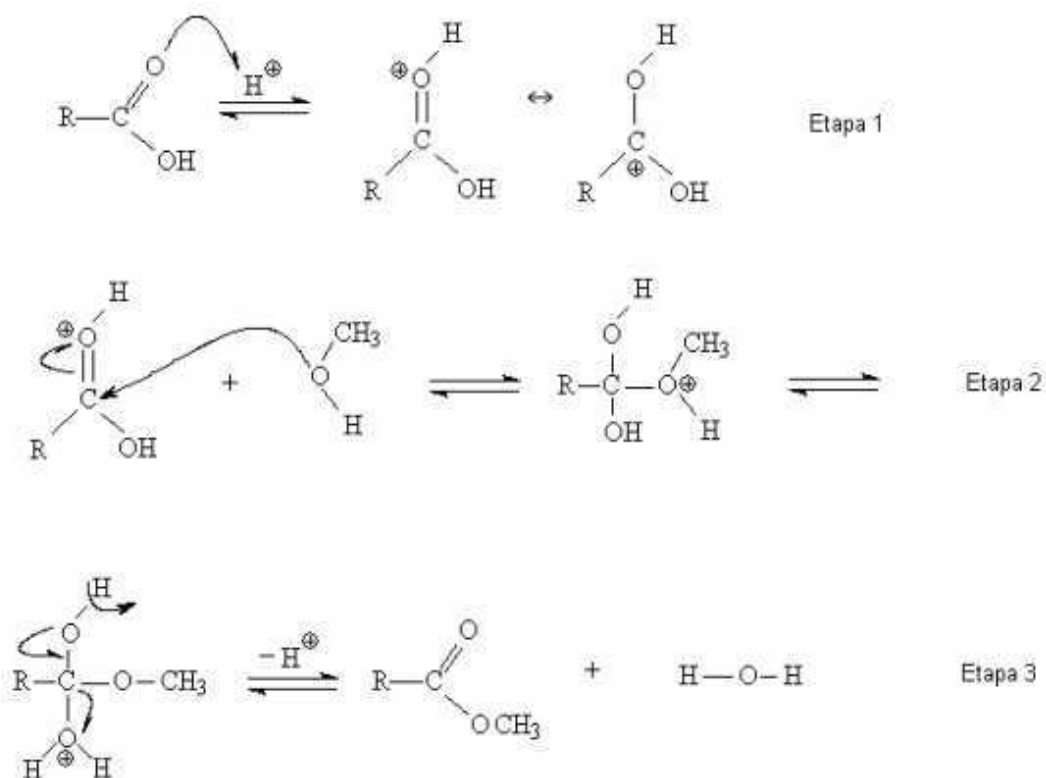


Figura 2 - Mecanismo de esterificação de ácidos graxos de um ácido graxo com metanol (Vieira, 2011).

De acordo com o que foi descrito anteriormente esses fatores ou variáveis que afetam a reação de esterificação agem favorecendo o aumento da velocidade reacional, conseqüentemente proporcionando em altas conversões dos ésteres.

Entretanto um excesso de álcool deve ser adicionado para deslocar o equilíbrio químico da reação no sentido da formação dos ésteres. A razão molar álcool/ácido graxo deve ser maior do que em relação à razão estequiométrica de 1:1, porém essa razão molar está associada com o tipo de catalisador a ser usado. Assim, a atividade dos catalisadores heterogêneos é muito dependente do tipo do álcool. Portanto para cadeias lineares dos álcoois, a atividade diminui com o aumento da cadeia, devido à diminuição da polaridade, o que reduz a ativação da molécula e a produção de biodiesel (Ma e Hanna, 1999).

De uma forma geral, a reatividade dos alcoóis varia segundo o tipo de álcool em função do processo de desidratação. Sendo maior nos alcoóis primários, seguido dos secundários e depois pelos terciários. Portanto quanto mais ramificada for a cadeia carbônica e mais próximo estiverem às hidroxilas no álcool, o processo

será mais lento e com menor limite de esterificação influenciando na baixa conversão (Ma e Hanna, 1999).

O tipo e quantidade de catalisador influenciam na reação pelo fato do catalisador ser uma substância que afeta diretamente a velocidade de uma reação, saindo do processo inalterado. Mas, a quantidade de catalisador aumenta a velocidade de reação até um determinado limite, a partir deste limite um acréscimo de catalisador não causa influência (Atkins, 2002).

O aumento na temperatura acarreta um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando assim, a probabilidade de colisões das moléculas. Com este aumento de colisões um maior número de moléculas irá se chocar e com isto aumenta-se a probabilidade destas moléculas atingirem a energia igual à energia de ativação, produzindo uma maior quantidade de produto em um menor tempo. Portanto, o aumento da temperatura acarreta um aumento na conversão o que vai ao encontro da teoria cinética (Arrhenius) e da termodinâmica. Para além de que a reação de esterificação ser endotérmica, um maior rendimento será alcançado quanto maior for à temperatura da reação (Vieira, 2011).

Em ambos os processos relatados (transesterificação e esterificação) para a produção do biodiesel é necessário o uso de catalisadores, que são espécies que atuam de forma a diminuir a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho. Essas razões mencionadas justificam a pertinência da área da catálise para o biodiesel.

2.3 Catálise

A catálise é um fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria do catalisador aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

Entretanto, quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Catalisadores são ditos homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, tais espécies estão presentes como solutos num líquido reacional. Por outro lado,

catalisadores heterogêneos são aqueles presentes numa fase diferente daquela dos reagentes (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

As reações de produção de biodiesel utilizando óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos é uma reação relativamente simples e eficiente, que pode ocorrer à pressão atmosférica e temperaturas baixas, mas possui a desvantagem de formar sabões. A saponificação ocorre devido à presença de água ou ácidos graxos livres no meio reacional e é indesejável, pois diminui o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (Demirbas, 2007). Sendo assim, o uso de catalisadores homogêneos em reações envolve um número maior de etapas na produção de biodiesel, elevando os custos com o aumento da produção de resíduos provenientes da purificação do produto e de recuperação da glicerina além da poluição ambiental.

Um dos desafios da catálise em reações para a produção do biodiesel é a busca de um catalisador que reúna todas as vantagens dos catalisadores homogêneos, como seletividade e atividade e as dos catalisadores heterogêneos, como a facilidade da separação e a reutilização, além de ser tolerante à água e estável em temperaturas mais elevadas.

Apesar de os aspectos mais fundamentais do processo da produção do biodiesel já estarem bem compreendidos, do ponto de vista científico e tecnológico, o custo total da produção baseada em processos homogêneos não está suficientemente competitivo, quando comparado ao preço da produção do diesel de petróleo. Como, neste processo, o catalisador encontra-se na mesma fase do produto, são necessários custos extras ou adicionais com a sua recuperação e também para o tratamento dos efluentes gerados (Vyas, Verma e Subrahmanyam, 2010).

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (Zhang *et al.*, 2010), o que os caracteriza como ambientalmente corretos (Kirumakki, Nagaraju e Chay, 2006). Outra vantagem do uso de catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos.

Portanto muitos estudos na literatura descrevem catalisadores heterogêneos em reações para a produção de biodiesel, entre os quais se destacam zeolitas, zircônias, óxidos de terras raras, aluminossilicatos de origem natural, aluminatos e os catalisadores à base de óxidos ferrosos que são mais utilizados, designados, no entanto por cerâmicas magnéticas ou simplesmente ferritas.

2.4 Ferritas

As ferritas do tipo espinélio têm fórmula química MFe_2O_4 , onde M representa um metal divalente, e tem estrutura, assim denominada por sua estrutura ser similar à do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é constituído de um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , por exemplo) e pelos cátions Fe^{3+} , respectivamente. A fórmula química, no entanto, não traz informação sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo que é mais informativo utilizar a fórmula cristalográfica, que estabelece a composição e a distribuição entre os sítios A e B: $[M^{2+}_{(1-y)}Fe^{3+}_y]_A[Fe^{3+}_{(2-y)}M^{2+}_y]_BO_2^{-4}$, onde y é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos (Callister, 2002; Gomide, 2013).

A Figura 3 destaca os sítios A e B da estrutura do espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (amarelo) e B (verde), em vermelho os átomos de oxigênio. Quando os cátions M^{2+} estão apenas nos sítios A ($y = 0$), o espinélio é classificado como normal ou direto, quando todos os cátions metálicos M^{2+} estão em sítios B ($y = 1$), o espinélio é classificado como inverso. No caso quando a distribuição dos cátions M^{2+} está distribuída aleatoriamente nos dois sítios A e B, o espinélio é classificado como aleatório ou randômico (Gomide, 2013).

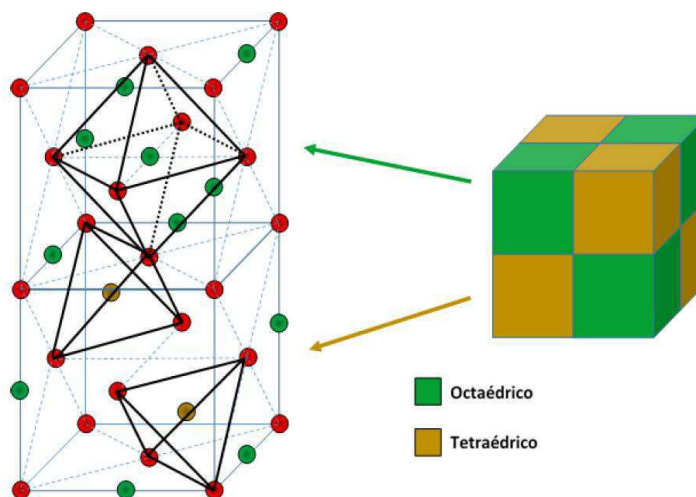


Figura 3 – Estrutura do tipo espinélio (Gomide, 2013).

As ferritas do tipo espinélio em geral, exceto a ferrita de cobalto, são materiais que apresentam características favoráveis para aplicações em altas frequências, por serem macias magneticamente exibindo alta permeabilidade magnética, alta resistência elétrica e baixa perda por correntes de Foucault. No caso da ferrita de cobalto essa é conhecida como magneticamente dura, ou seja, comporta-se como um ímã permanente (Rezende, 1996). As ferritas são conhecidas por exibir uma magnetização na ausência de um campo magnético externo, o que as classificam como um material ferrimagnético, ou seja, são materiais onde os spins têm um alinhamento antiparalelo, mas por ser composto por íons diferentes não há um cancelamento completo dos spins (Callister, 2002).

Desse modo, na estrutura cristalina das ferritas, a característica intrínseca de cada íon metálico que faz parte da sua composição, assim como, a distribuição desses íons nas posições tetraédricas e octaédricas são as responsáveis pela magnetização total do material.

De acordo com Robert (1942), as posições preferenciais tetraédricas e octaédricas dos íons dentro da rede espinélio são determinadas com base na valência, tamanho do cátion e energia do campo cristalino. A Figura 4 ilustra de forma resumida as energias preferências para vários cátions na estrutura do espinélio. Esta sequência de cátions na abscissa (eixo x) é simplesmente escolhida em termos da posição preferencial do sítio octaédrico observado ou calculado. Pode-se observar que o cátion Zn^{2+} possui a maior preferência pelo sítio A (tetraédrico), seguido dos cátions Mn^{2+} e Fe^{3+} . Por outro lado, o cátion Cr^{3+} é o que possui a maior preferência pela posição B (octaédrica), em ordem decrescente

depois temos o Mn^{3+} e o Ni^{2+} . Assim, quem determina se o espinélio é do tipo normal, inverso ou aleatório são as energias preferenciais de acomodação (estabilidade) de cada íon nas posições A e B, respectivamente.

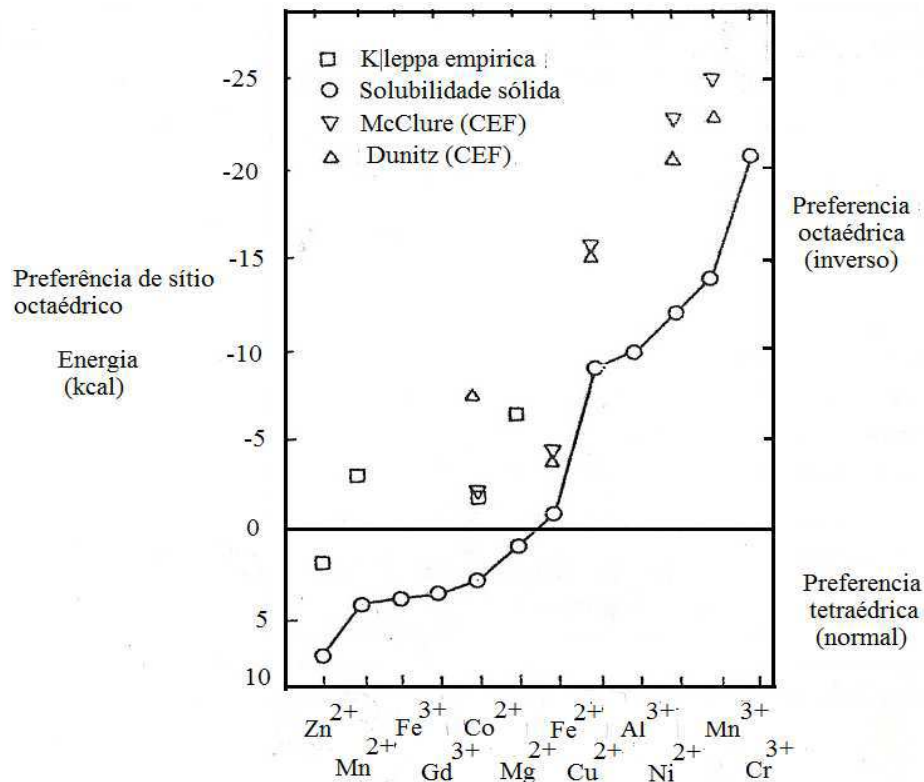


Figura 4 - Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B para o campo elétrico cristalino (Navrotsky e Kleppa, 1968).

Por meio da Figura 4, pode-se observar que o cátion Zn^{2+} possui a maior preferência pelo sítio A (tetraédrico), seguido dos cátions Mn^{2+} e Fe^{3+} . Por outro lado, o cátion Cr^{3+} é o que possui a maior preferência pela posição B (octaédrica), em ordem decrescente depois temos o Mn^{3+} e o Ni^{2+} . Assim, quem determina se o espinélio é do tipo normal, inverso ou aleatório são as energias preferenciais de acomodação (estabilidade) de cada íon nas posições A e B, respectivamente.

Portanto baseando-se na mesma Figura 4 é possível então estabelecer o momento magnético de Bohr da rede de diferentes ferritas do grupo espinélio. Por exemplo, na ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) os íons de Zn^{2+} tem preferência pela ocupação das 8 posições tetraédricas, enquanto todo o Fe^{3+} fica ocupando as 16 posições octaédricas da rede do espinélio. Isso gera uma estrutura conhecida como espinélio normal e pelo fato do íon de Zn^{2+} ser não magnético com momento

magnético de Bohr zero ($\mu\text{B} = 0$) e o íon de Fe^{3+} ser magnético ($\mu\text{B} = 5$), o responsável pela magnetização nas ferritas de zinco é o íon de Fe^{3+} . Porém de acordo com o princípio da incerteza ou indeterminação “é impossível medir ou determinar simultaneamente com precisão absoluta a posição e a velocidade de uma partícula” (Gasirowicz, 1979), então nesse caso os íons de Fe^{3+} se cancelam mutuamente, gerando um momento magnético total da rede do espinélio normal sendo zero ($\mu\text{B} = 0$). Esse comportamento é conhecido como antiferromagnetismo (Callister, 2002). Baseado nessa teoria, a Tabela 1, apresenta a distribuição dos íons e momentos magnéticos de Bohr do sistema de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} objeto de estudo dessa pesquisa.

Tabela 1 - Distribuição dos íons e momentos magnéticos de Bohr do sistema de ferrita $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Amostras	Sítio Tetraédrico (A)	Sítio Octaédrico (B)	Momento de Bohr (μB)
NiFe_2O_4	$\uparrow (\text{Fe}^{3+})$ $\uparrow (1 \times 5 \mu\text{B})$	$\downarrow [\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]$ $\downarrow [1 \times 2 \mu\text{B} + 1 \times 5 \mu\text{B}]$	$2 \mu\text{B} \times 8 = 16 \mu\text{B}$
$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\uparrow (\text{Zn}_{0,3}^{2+}\text{Fe}_{0,7}^{3+})$ $\uparrow (0,3 \times 0 \mu\text{B} + 0,7 \times 5 \mu\text{B})$	$\downarrow [\text{Ni}_{0,7}^{2+}\text{Fe}_{1,3}^{3+}]$ $\downarrow [0,7 \times 2 \mu\text{B} + 1,3 \times 5 \mu\text{B}]$	$4,4 \mu\text{B} \times 8 = 35,2 \mu\text{B}$
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\uparrow (\text{Zn}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+})$ $\uparrow (0,5 \times 0 \mu\text{B} + 0,5 \times 5 \mu\text{B})$	$\downarrow [\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}]$ $\downarrow [0,5 \times 2 \mu\text{B} + 1,5 \times 5 \mu\text{B}]$	$6 \mu\text{B} \times 8 = 48 \mu\text{B}$
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\uparrow (\text{Zn}_{0,7}^{2+}\text{Fe}_{0,3}^{3+})$ $\uparrow (0,7 \times 0 \mu\text{B} + 0,3 \times 5 \mu\text{B})$	$\downarrow [\text{Ni}_{0,3}^{2+}\text{Fe}_{1,7}^{3+}]$ $\downarrow [0,3 \times 2 \mu\text{B} + 1,7 \times 5 \mu\text{B}]$	$7,6 \mu\text{B} \times 8 = 60,8 \mu\text{B}$
ZnFe_2O_4	$\uparrow (\text{Zn}^{2+})$ $\uparrow (1 \times 0 \mu\text{B})$	$\downarrow [\text{Fe}^{3+}] \uparrow [\text{Fe}^{3+}]$ $[2 \times 5 \mu\text{B}] \times \downarrow [8] \uparrow [8]$	$10 \mu\text{B} \times 0 = 0 \mu\text{B}$

Como pode se observar por meio dos cálculos teóricos da Tabela 1, a magnetização intrínseca é prevista aumentar em função da concentração de Zn^{2+} na rede espinélio de ferritas mistas (solução sólida pela substituição parcial dos íons de Ni^{2+} por íons de Zn^{2+}), mesmo com a presença do íon Zn^{2+} diamagnético. Portanto para a ferrita de zinco pura, como foi descrito anteriormente, esta cristaliza-se num espinélio normal, na qual os íons de Fe^{3+} dos sítios B apontam seus momentos em direções opostas. Isso é explicado pela ausência de interações AB e AA, já que a soma dos momentos em A é nula. Dessa forma, a interação BB, negativa, passa a

ter efeito, de modo que espera-se da ferrita de zinco um comportamento antiferromagnético.

Ademais, esse comportamento é observado, mas também é possível obter ferritas de zinco exibindo comportamento ferrimagnético (antiferromagnético não compensado) com a magnetização de saturação diferente de zero, devido a migração de íons de Zn^{2+} , entorno de 10%, para sítios B, gerando uma alteração no balanço final dos momentos (Cullity e Graham, 2009).

Segundo a literatura a adição de Zn^{2+} na ferrita $NiFe_2O_4$ ($\mu_B = 16$) altera a distribuição dos cations na rede do espinélio por meio da migração de íons Fe^{3+} a partir de locais tetraédricos para sítios de coordenação octaédrica, resultando no enfraquecimento da interação de trocas de íons dos seus respectivos sítios. Assim, o equilíbrio entre os íons Fe^{3+} nessas duas posições é interrompido causando o aumento de magnetização total da rede espinélio (Bercoff, 2000). Porém, quando a concentração de íons diamagnéticos de Zn^{2+} nos sítios tetraédricos é muito alta, isso pode causar o enfraquecimento no momento magnético nos sítios tetraédricos promovendo o efeito *spin canting*, o que conduz uma drástica redução na magnetização total da rede espinélio (Gorter, 1954; Bercoff, 2000).

Então, com base nestas características é possível observar que a propriedade magnética desses materiais cerâmicos é dependente da composição química específica e da distribuição dos íons dentro da estrutura cristalina que são inerentes ao material em estudo (característica intrínseca). Deste modo, pode se esperar que fatores extrínsecos, como: mudança na morfologia, estrutura, acidez sejam também responsáveis pelas mudanças que possam atuar durante o processo catalítico envolvido.

2.5 Aplicações das Ferritas em Catálise

As propriedades magnéticas das ferritas vêm sendo objeto de atenção de vários pesquisadores nas suas investigações. Como consequência, pesquisas reportam a obtenção desses materiais por vários métodos de síntese diferenciados. Entre os mais citados tem-se método sol-gel (Ebrahimi *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; Mozaffari *et al.*, 2014), co-precipitação (Karimi *et al.*, 2014; Othaman *et al.*, 2014; Molazemi *et al.*, 2013) e reação de combustão (Mahmoud *et al.*, 2013; Ding *et al.*,

2014; Hajarpour *et al.*, 2014). Diante dessa importância será reportado a seguir um breve relato da aplicabilidade das ferritas em processos catalíticos, destacando-se os trabalhos de:

Albuquerque *et al.*, (2012), investigaram as propriedades estruturais e catalíticas de ferritas espinélicas de Co, Cu e Ni na qual foram sintetizadas pelo processo de co-precipitação. Os autores destacaram que a presença dos íons de cobalto foi um fator crucial para atingir uma eficiência sistemática do catalisador na decomposição de H_2O_2 . Por outro lado, as ferritas de Cu apresentaram o melhor desempenho na oxidação azul de metileno, que foi atribuído às diferentes propriedades redox de Cu e a disponibilidade fácil dos elétrons para participar na oxidação de compostos orgânicos.

Velinov *et al.*, (2013) estudaram a ferrita $Cu_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ como catalisador para a decomposição do metanol obtido por tratamento térmico ou mecanoquímico de carbonato de hidróxido de precursor. Segundo os resultados cerca de 80-90% de conversão foi de metanol, hidrogênio e CO acima de 650 K e CH_4 (3-4%), CO_2 (15-20%) e C_2-C_3 hidrocarbonetos (1-2%) foram igualmente registrado como subprodutos. Esses subprodutos revelaram uma tendência bem definida de diminuição da atividade catalítica com o aumento da temperatura de recozimento em 7%, 25% e 5%, respectivamente.

Baldissera *et al.*, (2014), sintetizaram e caracterizaram as ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas, na qual o intuito foi desenvolver um produto capaz de agregar valor as pilhas descartadas, empregando um novo produto gerado a partir dos resíduos de pilha na degradação de substâncias nocivas, tais como compostos fenólicos. Os resultados mostraram que a ferrita proveniente de pilhas inutilizadas e calcinada à temperatura de 500 °C apresentaram estrutura correspondente a fase espinélio e magnéticas ($M_S = 37,04$ emu/g) e como catalisador de fotodegradação atingiu-se 90% de remoção de fenol em pH = 2,5 durante 2 h de irradiação.

Rezlescu *et al.*, (2014), realizaram estudo do sistema $Ni_{0,5}Co_{0,5}Sc_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0,0; 0,05; 0,1$ e $0,2$ mol de Sc) para aplicações de catalisadores sintetizados por método sol-gel, auto-combustão e submetido a tratamento térmico a 900°C durante 4 h. Os resultados revelaram que a substituição parcial do Fe^{3+} por íons Sc^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura espinélio da ferrita $Ni_{0,5}Co_{0,5}Fe_2O_4$ teve um efeito favorável sobre a atividade catalítica. A composição da ferrita $Ni_{0,5}Co_{0,5}Sc_{0,2}Fe_{1,8}O_4$

foi encontrado como sendo o catalisador mais ativo sendo bom candidato para a combustão catalítica de propano e acetona, a temperaturas moderadas. A conversão de acetona sobre este catalisador foi superior a 90% a 400°C. O aumento da atividade catalítica do Sc dopado ferritas Ni-Co foi atribuído ao tamanho menor dos cristalitos (35-39 nm), maiores áreas superficiais específicas (29-32 m²/g) e a presença de cátions Sc³⁺ na estrutura espinélio.

Benrabaa *et al.*, (2015), fizeram a síntese e caracterização de catalisadores de sílica suportados em ferrita de níquel para a reforma de metano, preparada pelo método de sol-gel e utilizou-se tetrametil ortosilicato como um precursor de sílica. As primeiras experiências na reforma de metano por CO₂ mostraram que devido às propriedades mais ácidas apoiadas por NiFe₂O₄ em sílica fornece um catalisador mais ativo e seletivo que parece menos propenso a coqueificação.

Assim, é evidente o uso exaustivo de ferritas na área de catálise nos mais diversos campos de aplicação. Porém, quando se trata da síntese de ferritas para aplicação especial na catálise para produção de biodiesel, o leque de publicações ainda é restrito.

2.6 Aplicações das Ferritas para Biodiesel

No que concerne à aplicação de ferritas como catalisadores para área de biocombustível, há que referenciar que nesta última década, a literatura vem reportando um importante campo de aplicação destes materiais, sendo que com maior ênfase dos trabalhos que estão sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande, (LabSMaC/UAEMa/UFCG) na qual, vem avaliando o uso de diferentes composições de ferritas tipo espinélio obtido por reação de combustão, nos processos de esterificação e transesterificação via rota metílica e etílica para produção de biodiesel a partir de oleaginosas como a soja e o algodão. Alguns trabalhos merecem destaque, dentre os quais podem se destacar:

Dantas (2012) sintetizou e avaliou o desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre variando entre $0,0 \leq x \leq 0,4$ mol, por meio do método de reação de combustão, visando sua utilização no processo de transesterificação do óleo vegetal de soja para produção de biodiesel. 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. A amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} apresentou o maior percentual de conversão, de 85% em ésteres metílicos (biodiesel).

Dantas *et al.*, (2013) avaliaram o desempenho de ferritas NiZn dopadas com 0,1 e 0,4 mol de Cu^{2+} como catalisadores na transesterificação do óleo de soja com metanol, visando a obtenção de biodiesel. Observou-se que a nanoferrita dopada com 0,4 mol de Cu^{2+} , cuja área superficial específica foi um pouco maior que a dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} , obteve uma conversão mais alta, que foi de 50,25%.

Silva *et al.*, (2014) sintetizaram, caracterizaram e avaliaram o desempenho das nanoferritas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como catalisadores na esterificação metílica do óleo de soja. Os resultados indicaram que a nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi o catalisador mais ativo na reação de esterificação com conversões de 40 a 91%.

Dantas *et al.*, (2015) avaliaram o desempenho do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na reação de transesterificação do óleo de soja para produzir biodiesel, variando condições de processamento (temperatura, razão molar óleo: álcool e quantidade de catalisador) na reação catalítica. As razões molares de álcool metílico e ácidos graxos utilizados foram de 12:1 e 20:1; e 2 e 4% em massa de catalisador em relação ao ácido graxo. Os testes reacionais foram efetuados a 180 e 160°C com tempo reacional de 1 e 2 horas, respectivamente. Os resultados revelaram que a nanoferrita foi 59,3% cataliticamente mais ativa na reação cuja variável de processamento utilizada foi numa razão molar 20:1, 4% do catalisador, em temperatura de 160°C por 2 horas. As análises cromatográficas confirmaram que as nanopartículas magnéticas são cataliticamente ativas e que as condições de processamento influenciam diretamente na conversão em ésteres.

Pereira *et al.*, (2015) avaliaram o desempenho de ferrospinelios tipo MFe_2O_4 , onde M representa metais bivalentes (Cu, Co, Mn, Ni e Fe), em reação de esterificação metílica de óleo de soja. Os valores de conversão foram de 53, 55, 57, 52 e 55 %, respectivamente, concluindo-se que ambos os ferrospinelios apresentaram boa atividade como catalisadores para biodiesel.

Entretanto os autores buscam vantagens como a possibilidade de separação e conseqüente reutilização do catalisador, pois os catalisadores

heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e a simplificação dos processos executados nas reações químicas, nesse contexto variando as variáveis que afetam as reações de esterificação e transesterificação.

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 motivação para o grupo é também o desenvolvimento de um material na área de catálise para produção de biodiesel, que é como o exemplo do sistema ferrita de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) com objetivo de estudar a influência de íons zinco sobre as propriedades catalíticas com a variação da concentração do zinco.

Outros autores semelhantemente vêm desenvolvendo estudos neste mesmo campo, o que demonstra o crescimento das pesquisas com andar do tempo. Destaca-se a seguir alguns trabalhos mais relevantes:

Sankaranarayanan *et al.*, (2013), estudaram as propriedades catalíticas de várias ferritas tipo AB_2O_4 , sintetizadas por coprecipitação, onde $A = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn e $B = \text{Fe}$ mediante a transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir ésteres graxos mono ácido (biodiesel). Os resultados revelaram que a ZnFe_2O_4 tratou-se de um catalisador sólido adequado para a transesterificação de óleo de fritura e óleo do pinhão manso, além de poder ser muitas vezes reutilizável com a conversão de 100% obtida. A actividade catalítica foi relacionada com a facilidade de polarizabilidade do íon do zinco comparado com outros metais e também o aumento da atividade ($\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$) esteve relacionada com o aumento da ocupação do subnível - d nos quatro íons [Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8), Cu^{2+} (d^9) e Zn^{2+} (d^{10})].

Xie *et al.*, (2014) testaram os catalisadores heterogêneos $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ para o processo de transesterificação do óleo de soja para produzir o biodiesel. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente. O $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ apresentou uma melhor atividade catalítica com a conversão de óleo de 83,2%.

Xue *et al.*, (2014), estudaram os catalisadores heterogêneos à base de $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, preparado por método de co-precipitação e posterior calcinação. Ambos os catalisadores foram utilizados para a transesterificação catalítica de óleos de soja e de pinhão manso para biodiesel. A maior conversão em biodiesel foi obtida a partir do óleo de soja, que foi de 85,45%. As condições

otimizadas foram de 100 °C, 30 min, razão molar de metanol/óleo de 15:1 e 4% em peso de catalisador. Os catalisadores foram reciclados três vezes. A produção de biodiesel a partir de óleo de pinhão manso pré-tratado foi testado com o catalisador $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}$, e foi obtido um rendimento de 78,2% de biodiesel. O catalisador magnético à base de $\text{CaFe}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ demonstrou uma potencial aplicação para a produção de biodiesel.

Zhang *et al.*, (2014), sintetizaram o catalisador $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método hidrotérmico e aplicado para a transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel. Os resultados mostraram que o catalisador de $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ teve uma melhor atividade catalítica quando foi comparado com $\text{CaO/ZnFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CaO/MnFe}_2\text{O}_4$ com um rendimento de 87,4% de biodiesel. Além disso, $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$ é um catalisador magnético forte, que pode ser facilmente separado por campo magnético, depois transesterificação e reciclado para a produção de biodiesel.

Baskar e Aiswarya (2015) estudaram o cobre dopado em óxido de zinco, como catalisador heterogêneo para transesterificação metílica do óleo de fritura em biodiesel. A condição reacional para síntese do biodiesel foi da concentração nanocatalisadora de 12%, relação óleo/álcool de 1:8, temperatura de 55°C e 50 minutos. Os resultados obtidos revelaram um ótimo rendimento máximo de biodiesel de 97,71%.

Liu *et al.*, (2016) avaliaram o catalisador heterogêneo ($\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{CaO}$), para a síntese de biodiesel com óleo de soja e metanol na reação de transesterificação. Esse catalisador foi considerado excelente com o rendimento de biodiesel 98,3%. O catalisador foi recuperado simplesmente por um magneto externo convencional e reciclado após a conclusão da reação, e não houve observação para a diminuição significativa da atividade catalítica.

A obtenção das ferritas policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica e boas propriedades magnéticas é considerada complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado está no fato de que as propriedades destas ferritas necessárias 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 microestrutura. Logo a seleção de um processo químico apropriado é, conseqüentemente, a chave para obter ferritas de boa qualidade e alto desempenho (Costa *et al.*, 2007).

Em escala de laboratório várias técnicas têm demonstrado eficiência na produção de nanoferritas, a exemplo podemos citar método sol-gel (Ebrahimi *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014; Mozaffari *et al.*, 2014), co-precipitação (Karimi *et al.*, 2014; Othaman *et al.*, 2014; Molazemi *et al.*, 2013), precipitação hidrotérmica (Xia *et al.*, 2013; Hemeda *et al.*, 2014) e reação de combustão (Mahmoud *et al.*, 2013; Ding *et al.*, 2014; Hajarpour *et al.*, 2014) como métodos químicos bem consolidados.

Diante desses métodos, para esse trabalho foi utilizado o método de reação de combustão para obter pós do sistema de ferrita $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}).

2.7 Síntese de Ferritas por Reação de Combustão

Dentre os métodos químicos citados, o método de combustão tem se destacado bastante nas últimas décadas por ser atraente e mais utilizado, devido a obtenção de ferritas de forma mais simples e rápida possível. 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 (Costa *et al.*, 2009; Costa; Kiminami, 2012).

Entretanto este método 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. Em relação às 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 e Costa *et al.*, 2002a; Costa *et al.*, 2009).

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 autoignição e conseqüente combustão. Ademais, 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.

Neste contexto, na síntese por combustão, muitos combustíveis podem ser usados, dentre eles destacam-se os que mais podem ser usados tais como: a ureia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina, glicina (Costa *et al.*, 2002a, Zhang e Stangle, 1994; Anuradha *et al.*, 2001), anilina, ácido cítrico (Hwang *et al.*, 2005), mas a ureia [CO(NH₂)₂], pode ser considerada a mais utilizada, por apresentar 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). Segundo a literatura o método de combustão já é conhecido há mais de uma década e até ao presente momento vem ganhando destaque e interesse de inúmeros pesquisadores para desenvolvimento de nanomateriais. Alguns estudos mais relevantes estão citados a seguir:

Costa *et al.*, (2002b), estudaram as propriedades estruturais e morfológicas Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ sintetizado por reação de combustão usando nitratos e ureia como combustível. Através dos resultados observa-se que era possível obter pós de ferritas de (Ni-Zn) com uma área superficial específica elevada (63,89 m² / g) e tamanho de cristalito menor e melhor de 18,6 nm. As amostras tiveram a microestrutura uniforme com um tamanho de grão pequeno (3,0 um), de alta densidade (98 % TD), uma densidade máxima de fluxo de 0,33 T e uma força coerciva de 168,4 A/m.

Andrade *et al.*, (2005); estudaram a NiFe₂O₄ como catalisador para a reação de deslocamento de gás de água, sintetizado por reação de combustão usando nitratos e ureia como combustível. Com base nos resultados observaram-se pós nanométricos de ferrita de níquel, com área superficial específica elevada (55,21 m²/g) com o tamanho de cristalito calculado a partir de DRX de 18,0 nm. O pó de ferrita de níquel apresentou atividade significativa como catalisador para a reação de deslocamento de gás de água, na faixa de temperatura de 250-450 °C.

Santos *et al.*, (2012); avaliaram o desempenho catalítico das NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 em escala nanométrica para a reação de deslocamento de gás de água, amostras obtidas pela reação de combustão utilizando a glicerina como combustível. A reação de combustão foi efetiva na produção de fase majoritária de espinélio de ferrita com o tamanho de cristalinidade de (44 e 27 nm) e a presença de fases secundárias, tal como Ni e ZnO, com a área superficial de 3 e 115 m^2/g para NiFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 , respectivamente. A atividade HT-WGSR alcançada foi de (80%) da NiFe_2O_4 na gama de temperaturas de 300-500 ° C.

Džunuzović *et al.*, (2015) estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0,0, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0$) sintetizados por um método de combustão a partir de nitratos de metal. Os resultados apontaram que os íons de Zn^{2+} influenciaram sobre a estrutura e o magnetismo do sistema, verificando-se o aumento de tamanho de cristalito e da magnetização até $x = 0,7$ e daí o decréscimo.

Os estudos mostraram melhores resultados com o método de combustão, apesar de algumas diferenças por se tratar de estudos que utilizaram reagentes (combustíveis) diferentes. Portanto tipos de reagentes diferentes nas sínteses e a quantidade de reagentes influenciam nas propriedades do material final obtido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Utilizou-se como matéria-prima para a realização dos experimentos de reação de esterificação com os catalisadores heterogêneos o óleo de soja de marca Soya, produzido no Brasil e foi adquirido em um dos estabelecimentos comerciais localizado na cidade de Campina Grande/PB.

Geralmente, nas reações de combustão são utilizados materiais orgânicos e inorgânicos solúveis. Estes materiais são puros e contêm cerca de 2% a 5% de impurezas, algumas são prejudiciais e outras em geral inertes, mas difíceis de serem removidas (Schmal, 2011). Portanto, os reagentes químicos utilizados na síntese estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizado para a obtenção do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$.

Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor	PM (g/mol)	PF (°C)	ΔH° (kcal/mol)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98	VE TEC	290,795	56,70	- 113,50
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	97	VE TEC	297,488	36,40	550,92
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99	VE TEC	404,00	47,20	160,37
$[CO(NH_2)_2]$	97	VE TEC	60,055	132,7	79,71

Para determinar a quantidade em moles (n) da ureia, usou-se como exemplo a composição ($x = 0,5$ mol de Zn^{2+}), que quando substituído no sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ resultou na ferrita com a fórmula química $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, considerando as seguintes valências: carbono, C = +4; hidrogênio, H = +1; níquel, Ni = +2; zinco, Zn = +2; oxigênio, O = - 2; ferro, Fe = +3 e o nitrogênio como elemento neutro, com valência igual a zero, uma vez que ele é convertido em nitrogênio molecular durante a combustão, sendo liberado na forma de gás nitrogênio (N_2). Assim, tem-se:

$$0,5 [Ni(NO_3)_2] + 0,5 [Zn(NO_3)_2] + 2 [Fe(NO_3)_3] + n (+ 6)$$

$$0,5 [(- 10)] + 0,5 [(- 10)] + 2 [(- 15)] + n (+ 6) = 0$$

$$- 40 = - n (+ 6)$$

$$n = 40/6$$

$$n = 6,66 \text{ mol de ureia}$$

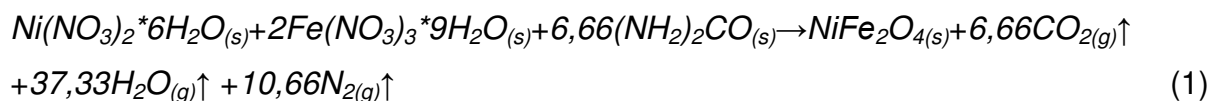
Então, conhecendo-se as quantidades molares (n) de cada reagente a ser utilizado na síntese e suas respectivas massas molares (Mm) foi calculado a quantidade em gramas de cada reagente, o que corresponde à massa total de reagentes calculado na estequiometria (MRT), totalizando uma quantidade muito alta. Em função disto o reator fica incrível por ser pequeno para quantidade de reagente. Então, foi necessário utilizar apenas uma porcentagem de 10% totalizando 150 g, segundo APÊNDICE I.

Tabela 3 - Quantidade de reagentes utilizado na síntese da ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (x = 0,5).

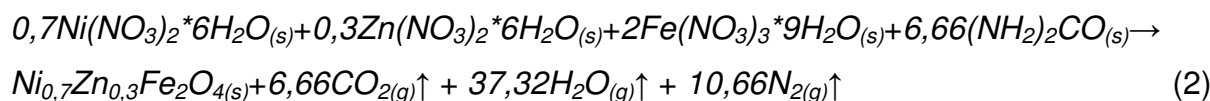
Reagentes	m = n x Mm (g/mol)	MRT (100%) (g/mol)	MRU (10%) (g/mol)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,5x 290,795	145,398	14,539
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,5x 297,488	148,744	14,874
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2 x 404,000	808,000	80,800
$(NH_2)_2CO$	6,667 x 60.055	400,389	40,038
Total	-----	1502,531	150,253

Por se tratar de uma combustão completa, a reação estequiométrica ($\Phi_e = 1$) da síntese da nanoferritas segue a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero, onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos chega a oxidar completamente o combustível presente na mistura (Hwang *et al.*, 2005). Portanto, com base nisto, tem-se as seguintes (equações 1 – 5) estabelecidas para os nanocatalisadores sintetizados:

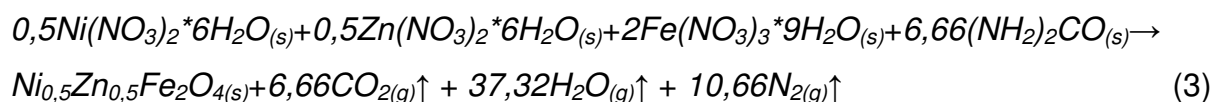
- Para x = 0,0:



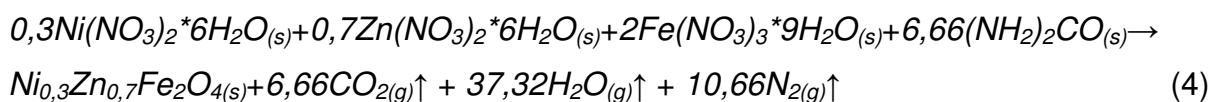
- Para x = 0,3:



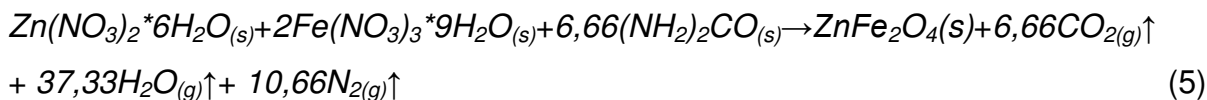
- Para x = 0,5:



- Para $x = 0,7$:



- Para $x = 1,0$



3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação dos Catalisadores

A preparação do catalisador não é uma tentativa de uma série de experimentos, mas requer um conhecimento básico dos fenômenos químicos, físico-químicos e de engenharia de processos. Portanto para se preparar um catalisador existem duas etapas, que não são independentes. A primeira etapa envolve os fenômenos químicos, reações e a cinética, e a segunda, os processos de tratamentos térmicos, principalmente conformação e resistência (Schmal, 2011).

A preparação do catalisador pode ser feita por tentativa ou empiricamente, e requer conhecimento e experiência, mas também pode ser otimizado envolvendo planejamento experimental. Por outro lado, a preparação pode ser feita a partir de conhecimentos básicos (teóricos) como fenômenos superficiais, propriedades físico-químicas, morfologia, textura e estrutura dos diferentes materiais envolvidos na preparação (Boudart e Djega-Mariadassou, 1984; Masel, 1996).

Portanto atualmente, desenvolvem-se catalisadores nanoestruturados, como nanopartículas sobre suportes com tamanhos médios de partículas menores, que são dispersos sobre um suporte, além de nanotubos, nanofibras e óxidos estequiométricos conhecidos por ferritas (foco do trabalho), que além de serem muito ativos, são seletivos e com propriedades específicas.

Existem variáveis que compõem um catalisador: tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial ou área específica, localização da fase ativa, interação

da fase ativa com suporte e tamanho das partículas (Satterfield, 1980; Van Santen e Niemantsverdriet, 1995).

Neste trabalho foram utilizados reagentes de elevada pureza (nitratos metálicos) conhecidos como agentes oxidantes e como combustível a ureia (agente redutor). A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (Costa, Morelli, Kiminami, 2002a; Jain, Adiga, Verneker, 1981), de forma que se estabeleça a estequiometria da fase do interesse.

A mistura redox dos reagentes oxidantes e redutores preparados de acordo com a estequiometria pré-estabelecida foi obtida em um recipiente com capacidade de produção em bateladas de 10 g/reação e submetidos ao aquecimento direto em um reator cônico com resistência elétrica (temperatura aproximada 600 °C) (Costa e Kiminami, 2012) até atingir a autoignição (combustão). Após a síntese, o produto obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira com malha #325 ABNT (abertura de 45 µm). Todas as amostras (composições) foram feitas em triplicata sendo designadas por (I, II e III) para: a) amostra (x = 0,0), (b) amostra (x = 0,3), (c) amostra (x = 0,5), (d) amostra (x = 0,7) e (e) amostra (x = 1,0) e foram submetidas a caracterizações. Todas as amostras foram preparadas com parâmetros de processos idênticos.

A Tabela 4 ilustra as variações das amostras em função do Zn²⁺ com suas respectivas fórmulas químicas.

Tabela 4 - Variação dos nanocatalisadores em função do Zn²⁺ e as respectivas fórmulas químicas.

Amostras	Fórmula Química
x = 0,0	NiFe ₂ O ₄
x = 0,3	Ni _{0,7} Zn _{0,3} Fe ₂ O ₄
x = 0,5	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄
x = 0,7	Ni _{0,3} Zn _{0,7} Fe ₂ O ₄
x = 1,0	ZnFe ₂ O ₄

A Figura 5 ilustra o fluxograma utilizado para a síntese química do nanocatalisador Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol de Zn²⁺) por método de combustão.

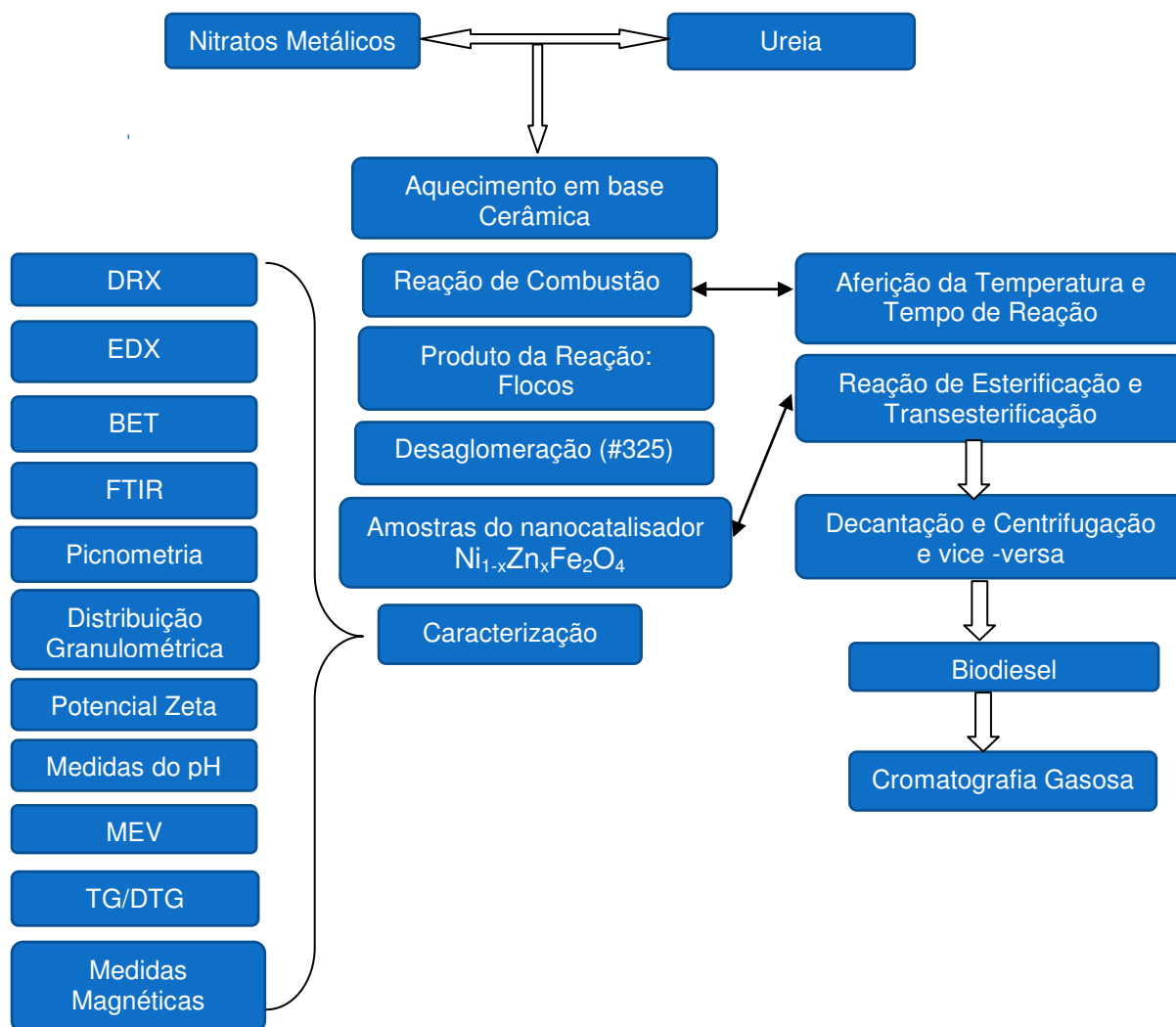


Figura 5 - Fluxograma da síntese química dos produtos do nanocatalisador $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) e utilização destes nas reação de esterificação e transesterificação simultâneas.

3.2.2 Aferição dos Parâmetros Reacionais

A temperatura da reação de combustão (T_r) 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 esse procedimento foi usado um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ C$). 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 (T_{max}). O pirômetro possui precisão para medir temperaturas no intervalo de $250^\circ C$ a $1700^\circ C$, e o

mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido usando um cronômetro digital (marca Technos). A partir dos dados coletados foram plotados gráficos e a partir deles determinados, tempo total da reação, tempo de chama (tch) e a temperatura mínima (Tm) e máxima (Tmax) da reação. A massa do produto resultante das reações (mr) também foi medida utilizando a balança digital modelo AS 500C de quatro casas decimais.

Para todas as sínteses de reações foi calculado o rendimento da reação que é a relação entre a quantidade realmente obtida de produto e a quantidade teoricamente calculada, ambas quantidades estimadas em massa, segundo a (equação 6).

$$R(\%) = \frac{M(r)}{M(t)} \times 100 \quad (6)$$

Em que, $M(r)$ é a quantidade de produto produzida por reações químicas de sínteses de ferritas e $M(t)$ é a quantidade máxima do produto que foi produzida em reações químicas de sínteses perfeitamente balanceadas.

3.3 Caracterizações dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), análise textural (área superficial, diâmetro de poro, volume de poros e isoterma de adsorção e dessorção), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise de distribuição Granulométrica, medidas de potencial zeta, medidas de pH, análise por picnometria de hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica e medidas magnéticas.

Portanto, com base nesses métodos, investigou-se as propriedades estruturais, morfológicas, químicas, térmicas, texturais e magnéticas para correlacionar essas propriedades com o comportamento catalítico dos nanocatalisadores na conversão do biodiesel.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação Cu K). 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.

O tamanho de cristalito foi calculado a partir das linhas de alargamento de raios X principais do espinélio utilizando a deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a (equação 7) de Scherrer (Klung e Alexander, 1962).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Em que k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å - Cu α), β é a largura a meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir da (equação 8) da densidade teórica de DRX (ρ_x) das composições, dada por Smit e Wijn, 1959.

$$\rho_x = \frac{8M}{N_A \times a^3} \quad (8)$$

Em que M é o peso molecular, N_A é o número de Avogadro e oito é o número de sub-rede da célula unitária do espinélio.

3.3.2 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios X é um instrumento que determina semi-quantitativamente os elementos ou óxidos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível pela aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. A análise semi-

quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca Shimadzu do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UAEMA/UFCG. A porcentagem teórica ou a composição centesimal das substâncias químicas foi determinada de acordo com os cálculos estequiométricos da massa atômica das substâncias, segundo a (equação 9).

$$\% = \frac{M_{\text{óxido}}}{M(Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4)} \times 100 \quad (9)$$

Em que, % é a porcentagem, $M_{\text{óxido}}$ é a massa molecular do óxido e $M(Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4)$ é a massa molecular do sistema de ferrita ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol do zinco).

3.3.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A análise textural das amostras foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200 e do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMA/UFCG). Com a análise foi possível obter as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, a área superficial específica (S_{BET}) por análise textural (BET), o volume de poros (V_p) e o diâmetro de poros (D_p). Para a realização das análises as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar e posteriormente, sob vácuo no equipamento. A partir desta técnica também foi possível determinar o tamanho de partícula (T_p) por meio da (equação 10), proposta por Reed (1995).

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S_{BET}} \quad (10)$$

Em que, 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.

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

Os espectros de FTIR das amostras estudadas foram coletados em pastilhas de KBr 95% a 5% em massa da amostra, usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX – Perkin Elmer, em comprimento de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , com resolução de 4cm^{-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 testar 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.

3.3.5 Análise de Distribuição Granulométrica

A análise de distribuição granulométrica das amostras foram medidas no equipamento SZ-100 series (HORIBA Scientific), operando na faixa de 10 a 10.000 nm. Para essa análise 0,10g de amostra foi diluída com 50% de solução sílica em gel como defloculante. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. O espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. Finalmente iniciou-se com as medidas e coleta dos valores do diâmetro das partículas expressos em nanômetros (nm). A leitura ocorre por movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.

3.3.6 Medidas do Potencial Zeta

As medidas do potencial zeta foram realizadas SZ-100 series (HORIBA Scientific) operando na faixa de -150 mV a 200 mV a 25°C. Para as análises cerca

de 250 mg da amostra foi dispersa em 3 mL de água deionizada dentro de um pote frasco graduado. Retirou-se uma alíquota do material não decantado, em seguida adicionou-se a alíquota na célula da leitura do equipamento. Finalmente iniciou-se com as medidas e coleta dos valores do potencial zeta expressos em milivolts (mV).

3.3.7 Medidas de pH

As medidas do pH foram realizadas em um phmetro digital – ultra – portátil da marca HOMIS ref. H004-030 operando na faixa de 0 a 14. Para as análises cerca de 0,20 g da amostra foi dispersa em 10 mL de água deionizada dentro de um Becker. Seguidamente foi conduzido para uma agitação magnética de marca IKA C-MAG HS7, durante 30 minutos de modo que haja a liberação de íons por parte de amostras misturadas com a água deionizada. Finalmente iniciou-se com as medidas e coleta dos valores do pH.

3.3.8 Análise por Picnometria de Hélio

A análise da densidade das amostras foi realizada em um aparelho Upyc 1200e v5. 04 Pycnometer, Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He) do LabSMaC/UFCG. O preparo da amostra consistiu em pesagem da amostra em uma quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocada em uma estufa a 100°C por 12 horas de modo que se retire a umidade da amostra. Depois de seca a amostra foi colocada numa célula metálica (porta-amostra) pesada novamente e analisada. Portanto a média da leitura das densidades proximas entre elas após o ensaio que correspondem a 10 corridas ou varreduras, fornece o valor da densidade real da amostra em estudo.

3.3.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos dos flocos porosos e dos pós-resultantes da reação de combustão foram analisados por meio de um microscópio eletrônico de varredura. Para serem analisados, os flocos foram diretamente depositados sobre

uma gota de tinta de prata em uma porta amostra de alumínio, e os pós foram dispersos com ultrassom em acetona e depositados sobre o porta amostra previamente polidos com alumina. Ambos os porta-amostras contendo os flocos e os pós foram recobertos com uma película de ouro, que atuou como meio condutor. Os flocos porosos (resultante diretamente da reação de combustão) foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo Superscan SS500, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UAEMA/UFCG).

3.3.10 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica foi obtida utilizando curvas TG/DTG em uma termobalança, modelo SHIMADZU TGA-60 da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50 ML.min⁻¹ e razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, na faixa de temperatura que variará da temperatura ambiente até 1000°C. Com esta técnica a massa da substância (amostra) foi medida em função da temperatura enquanto que a amostra foi submetida a uma programação controlada da temperatura. As curvas de DTG são exatamente proporcionais à derivada das curvas TG, por esta razão a área sob as curvas fornecem a variação da massa mais precisa.

3.3.11 Medidas Magnéticas

A caracterização magnética foi realizada utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente, no Laboratório de Ensaios Destrutivo e não Destrutivo do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). As características magnéticas tais como: magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr) e campo coercitivo (Hc) foram obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano.

3.3.12 Avaliação Catalítica

As composições foram utilizadas como catalisadores nas reações simultâneas de esterificação e transesterificação do óleo de soja em presença de metanol, realizadas num reator de aço inox e um agitador magnético (barra magnética). Para as reações foi utilizada a seguinte condição reacional: 10 g de ácido graxo (85% de óleo soja e 15 % de ácido oléico) de modo a acidificar o óleo de soja, temperatura de 180°C, com razão molar (ácido graxo/metanol) de 1:12, na presença de 2% de catalisador e tempo reacional de 1 hora. Essas condições estabelecidas permitiram transformar o óleo vegetal (soja) em biodiesel (ésteres metílicos). A agitação e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética IKA C-MAG HS 7.

Ao término da reação o catalisador foi separado por uma barra magnética e os componentes (éster metílico, água e pequenas quantidades de glicerol) foram separados por decantação e ainda submetidos à centrifugação para promover uma total separação dos componentes via sedimentação. A análise do biodiesel foi feita em cromatográfico a gás VARIAN 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45m).

De salientar que as caracterizações como: parâmetros reacionais, assim como os ensaios de difração de raios X, fluorescência de raios X por energia dispersiva, análise textural, medidas de potencial zeta, medidas de pH, análise por picnometria de hélio, medidas magnéticas e testes catalíticos foram realizados em triplicata de forma a se obter maior exatidão dos mesmos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parâmetros Reacionais

O tempo (t_c) e a temperatura de chama da combustão (T_c) 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 da fase intrínseca de cada sistema. Deste modo, o tipo de reagente, a pureza e a quantidade utilizada afetará a cinética da reação e, conseqüentemente, a temperatura e o tempo de chama de combustão, o que determinará as características estruturais e morfológicas do produto obtido.

Durante as sínteses foram realizadas a medição do tempo de chama e temperatura de combustão para todas as composições, conforme ilustrado na Figura 6 para: (a) amostra ($x = 0,0$), (b) amostra ($x = 0,3$), (c) amostra ($x = 0,5$), (d) amostra ($x = 0,7$) e (e) amostra ($x = 1,0$). Pode-se observar que em todas as concentrações o comportamento do perfil de temperatura em função do tempo reacional foi semelhante, ou seja, inicialmente a reação procede com oscilações na temperatura até atingir a temperatura de ignição, a partir da qual se verifica um aumento brusco alcançando a temperatura máxima da combustão.

O aumento da concentração de zinco favoreceu a diminuição do tempo reacional e observa-se que a temperatura máxima de combustão ocorre em valores maiores de tempo. Quanto ao tempo de chama de combustão verifica-se que foi menor para maiores concentrações de zinco.

O aumento na temperatura e a redução no tempo de chama de combustão observada com o aumento da concentração de zinco foram atribuídos ao menor calor de formação do nitrato de zinco ($\Delta H_f^\circ = -551,30$ kcal/mol) comparado ao calor de formação do nitrato de níquel ($\Delta H_f^\circ = -528,60$ kcal/mol). Além disso, segundo Zhang; Stangle, (1994) a temperatura e o tempo de combustão da reação são determinados primariamente pela transição de fase, que é uma característica intrínseca de cada sistema e varia de material para material.

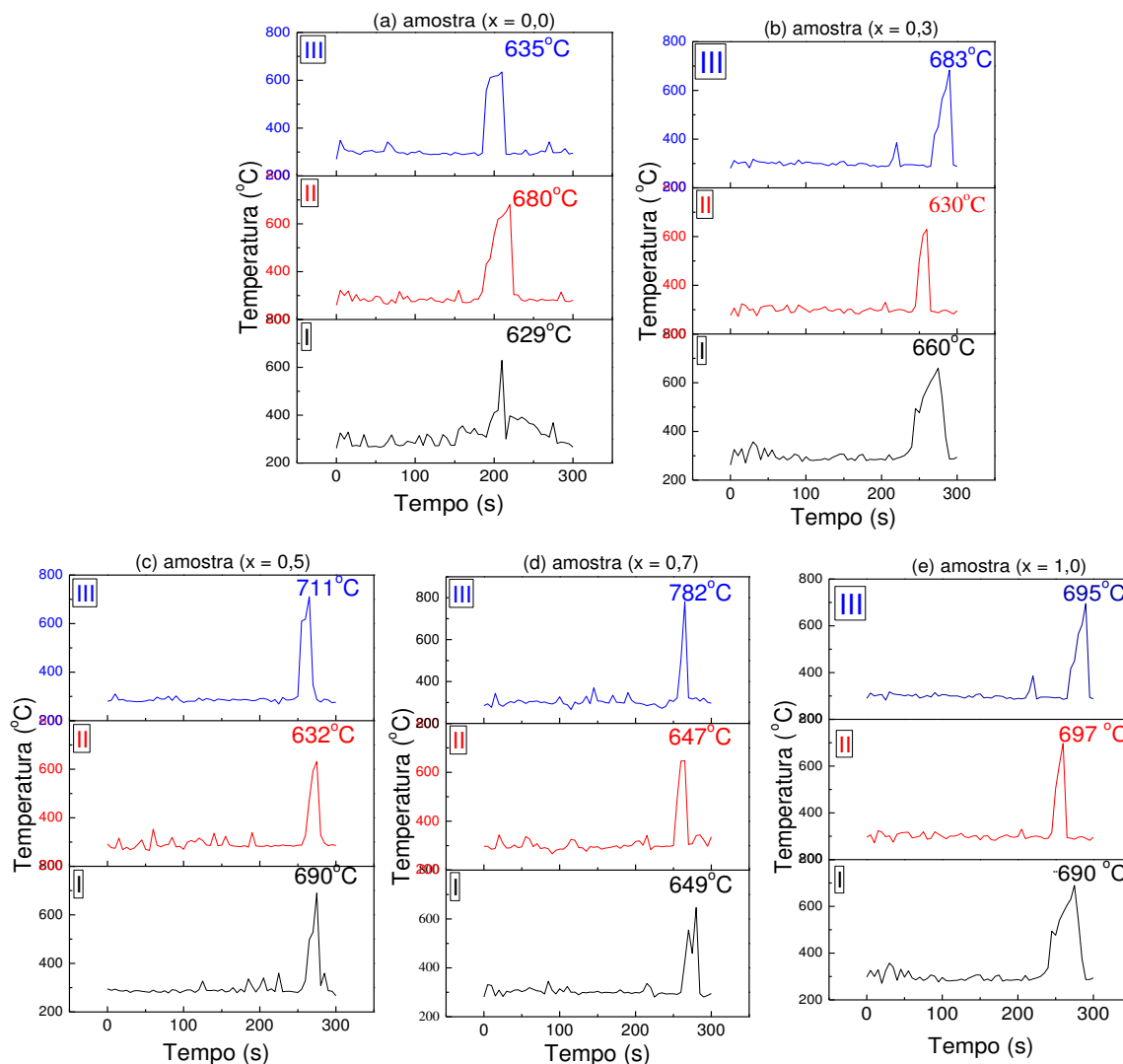


Figura 6 – Temperatura em função do tempo reacional: (a) amostra ($x = 0,0$), (b) amostra ($x = 0,3$), (c) amostra ($x = 0,5$), (d) amostra ($x = 0,7$) e (e) amostra ($x = 1,0$).

Esse mesmo efeito em relação ao aumento da temperatura e a redução do tempo de chama de combustão com o aumento da concentração de Zn^{2+} também foi reportado por Costa *et al.*, (2003), quando avaliaram o efeito da adição de Zn^{2+} em ferritas Ni-Zn por reação de combustão usando para síntese uma placa de aquecimento recipiente cadinho de sílica vítrea com capacidade de produção apenas de 2g por reação.

A grande variação da temperatura máxima nas reações para as amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$ e $0,7$ mol de zinco, pode estar relacionada com os fatores externos, isto é, o meio ambiente, pois essas sínteses foram realizadas em dias diferentes. Daí possivelmente o fato da diferença apresentada entre o comportamento das reações. Segundo a literatura, os fatores externos podem influenciar a cinética química da reação de combustão.

A Tabela 5 ilustra os parâmetros da síntese determinados durante as sínteses. Pode-se observar que o aumento da concentração do Zn^{2+} causou um aumento na temperatura máxima em 7 % e diminuiu o tempo de chama em 49 % comparando os valores alcançados pela amostra $x = 0,0$ com a amostra $x = 1,0$.

Com relação à massa média reacional após as sínteses foi em média de 14,0g, o que se estima uma boa reprodutibilidade das reações em termos da síntese, visto que o recipiente utilizado foi projetado para produção de 10g por bateladas de reação (Vieira *et al.*, 2014, Costa; Kiminami, 2012).

Entretanto, a reprodutividade das sínteses observada com base na massa reacional após a cada síntese também foi confirmada com base no cálculo do rendimento reacional para todas amostras que foi acima de 50%, apesar do seu decréscimo gradual de 66,56% a 53,50% com o aumento da concentração do zinco.

Tabela 5 - Parâmetros avaliados durante as reações de combustão para amostras ($x = 0,0$; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol de Zn^{2+}).

Amostras	Ti (°C)	Tmax (°C)	tr (s)	Tch (s)	mr (g)	R (%)
$x = 0,0$	272 ± 8	648 ± 27	$658,8 \pm 179,4$	29 ± 1	$15,6 \pm 1,2$	66,56
$x = 0,3$	272 ± 4	657 ± 26	$619,2 \pm 58,8$	28 ± 5	$14,7 \pm 2,6$	62,18
$x = 0,5$	285 ± 8	678 ± 40	$557,4 \pm 48,6$	24 ± 1	$14,7 \pm 2,7$	61,82
$x = 0,7$	293 ± 3	693 ± 77	$538,8 \pm 63,0$	17 ± 8	$12,9 \pm 0,8$	53,95
$x = 1,0$	295 ± 2	694 ± 4	$429,27 \pm 52,9$	15 ± 4	$12,9 \pm 1,6$	53,50

De um modo geral, verificou-se que os parâmetros de síntese medidos, são dependentes diretamente das características intrínsecas dos elementos químicos que fazem parte da estequiometria da ferrita em estudo, ou seja, dependendo da composição química a cinética da reação de combustão procederá de forma diferenciada o que contribuirá para tempos de chama e temperaturas de combustão específica para cada estequiometria em estudo.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X, não se aplica somente à determinação da estrutura dos materiais, ela é também utilizada para fazer a identificação de fases em amostra

de material desconhecido, pela análise quantitativa de fases, para a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material.

Na área de caracterização de catalisadores, a aplicação da difração exige atenção especial, pois muitos catalisadores são formados por pequenas partículas de fase ativa suportadas em um sólido poroso. Essas estruturas têm ordenamento especial bem limitado. Nesses casos, o aspecto do padrão é bem difuso, o que dificulta bastante sua interpretação. A aplicação de difração de raios X para caracterizar catalisadores pode ir desde a simples identificação das fases por comparação com banco de dados de padrões de referência até a simulação e o refinamento de nanoestruturas (Schmal, 2011).

A Figura 7 ilustra os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas.

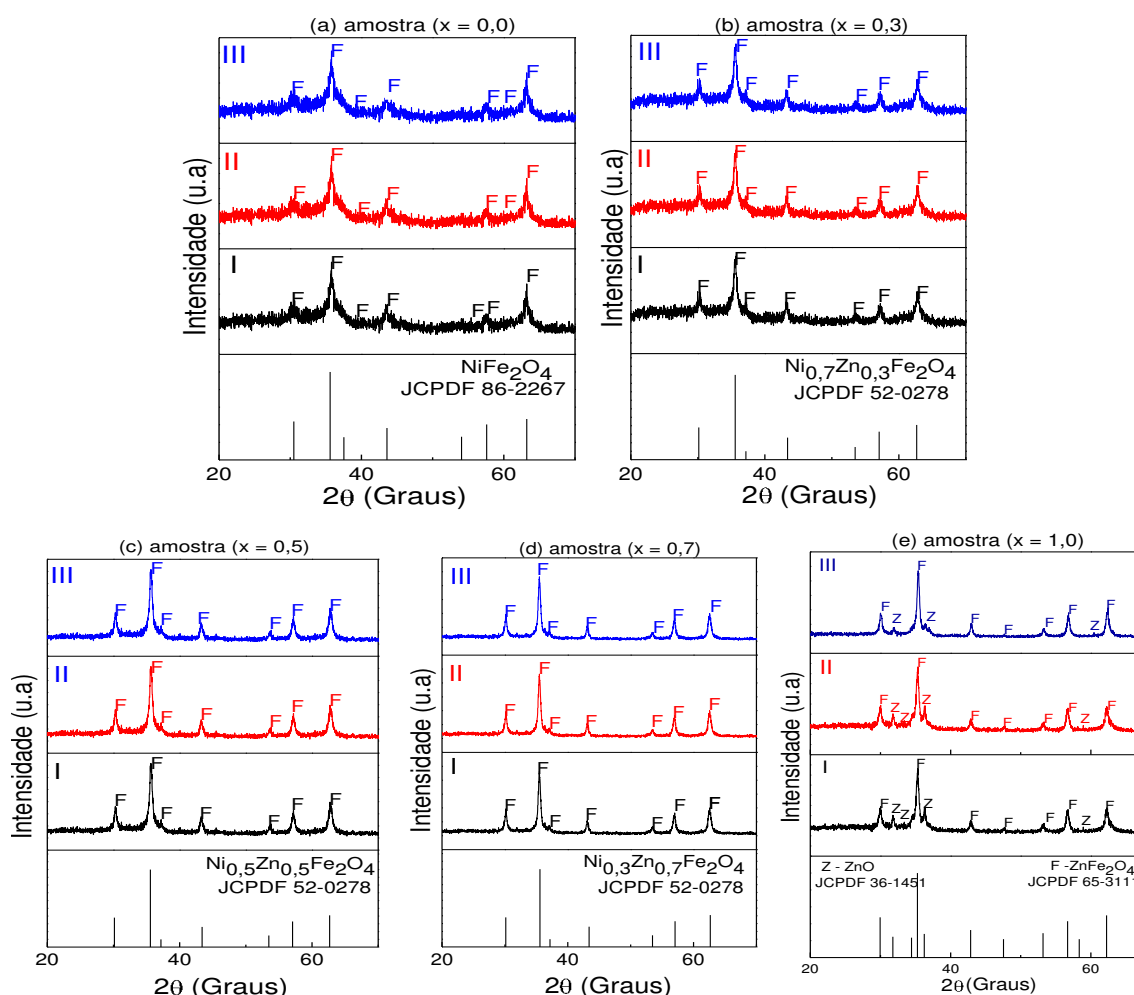


Figura 7 - Difratogramas de raios X: (a) amostra $x = 0,0$, (b) amostra $x = 0,3$, (c) amostra $x = 0,5$, (d) amostra $x = 0,7$ e (e) amostra ($x = 1,0$).

Pelos difratogramas, pode-se observar a formação de uma única fase cristalina (monofásica) tipo espinélio inverso, grupo espacial Fd3m para as amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$ e $0,7$ mol de Zn^{2+} avaliadas e para amostra $x = 1,0$ mol de Zn^{2+} observou-se a formação da fase primária do espinélio inverso e traços da segunda fase de (ZnO). Para a amostra $x = 0,0$, a fase foi identificada mediante a ficha padrão JCPDF 86-2267, enquanto que para as demais amostras $x = 0,3$; $0,5$; $0,7$ foram identificadas mediante a ficha padrão JCPDF 52-0278 e para $x = 1,0$ foi identificada com base na ficha padrão JCPDF 65-3111 e ZnO com a ficha padrão JCPDF 36-1451. Apesar da segunda fase verificada para amostra $x = 1,0$, todas as amostras apresentaram picos de difração com uma largura basal, indicando a característica nanométrica das partículas do material sintetizado.

O tamanho de cristalito e a cristalinidade para cada amostra estão descritos na Tabela 6. Pode ser visto que o tamanho de cristalito aumentou linearmente com o acréscimo dos íons Zn^{2+} , variando entre 13–21 nm. Um comportamento semelhante foi relatado por *Costa et al.*, (2003), quando estudaram o efeito da concentração dos íons Zn^{2+} do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,3$; $0,5$ e $0,7$ mol de Zn^{2+}) via de método de combustão, no qual os resultados apresentaram o aumento do tamanho de cristalito em 18–24 nm.

Tabela 6 - Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras ($x = 0,0$; $0,3$; $0,5$ e $0,7$, $1,0$ mol de Zn^{2+}).

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
$x = 0,0$	$43 \pm 1,25$	$13 \pm 0,62$
$x = 0,3$	$45 \pm 0,72$	$15 \pm 1,70$
$x = 0,5$	$50 \pm 0,80$	$17 \pm 0,96$
$x = 0,7$	$52 \pm 0,65$	$20 \pm 0,45$
$x = 1,0$	$51 \pm 0,70$	$21 \pm 1,24$

Ressaltando que nas pesquisas, *Costa et al.*, (2003), foram utilizadas para síntese uma placa de aquecimento e cadinho de sílica vítrea produzindo apenas 2g por reação, enquanto que nesse trabalho reporta-se a produção em bateladas em torno de 14g de produto usando um reator cônico como fonte de aquecimento e um recipiente de aço inox. Isso indica a eficiência da técnica de combustão em

possibilitar a obtenção das composições desse sistema em maior quantidade monofásicas e com características das partículas em nanoescala.

Džunuzović *et al.*, (2015), realizou também o estudo do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$), sintetizado pelo método de combustão, os resultados apontaram o aumento do tamanho do cristalito em 38 – 45 nm. Porém, os autores utilizaram o ácido acético hidratado como combustível e 25% de hidróxido de amônio, o que pode fazer com que estes valores do tamanho médio da cristalinidade sejam muito maiores quando comparados com os valores determinados nesta pesquisa.

Sutka *et al.*, (2012) quando obtiveram as ferritas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) por pirólise de pulverização objetivando avaliar as propriedades das ferritas depositado nos filmes finos, reportaram tamanho de cristalito em torno de (18,8 – 22,9 nm).

Gao *et al.*, (2013) quando estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) sintetizado por método de sol-gel observaram o aumento de tamanho de cristalito de 24,2 – 65 nm.

Azadmanjiri, (2008) quando estudou o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3, 0,4$ mol de Zn^{2+}) obtido pelo método de combustão e sol-gel com o tamanho de cristalito que variou em torno de 73-80 nm. Portanto os valores do tamanho de cristalinidade observados por esses autores são maiores em relação aos valores obtidos neste trabalho, demonstrando-se, portanto, melhores resultados nessa pesquisa em termos de produção em escala piloto e formação de partículas nanométricas.

De forma geral, observa-se que o tipo de combustível, o tipo de aquecimento, quantidade de reagentes e mesmo o tipo de recipiente utilizado influencia diretamente na temperatura e tempo de combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão e que determinam na maioria das vezes as características finais do produto produzidos. Essa constatação foi também reportada por outros pesquisadores (Segadães; Morelli; Kiminami, 1998, Costa *et al.*, 2003).

À medida que se aumentou o teor de zinco proporcionou um aumento parcial do valor da cristalinidade em torno de 43% – 52% das amostras, portanto este aumento está relacionado com um aumento da temperatura da chama de combustão. Essa variação da cristalinidade do material indica que os produtos em todas as composições estudadas são cristalinos e com característica nanométricas.

E para o nanocatalisador $x = 1,0$ mol de Zn^{2+} , observou-se uma diminuição de cristalinidade que foi de 51%, isso possivelmente pode ser devido a presença da segunda fase ZnO.

Segundo El-Sayed (2002), o aumento sistemático no tamanho de partícula com a concentração de Zn^{2+} , pode ser atribuído ao maior raio iônico do Zn^{2+} comparado com o Ni^{2+} ($R_{Zn^{2+}} = 0,84 \text{ \AA}$ e $R_{Ni^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) que faz com que as partículas fiquem mais fortemente ligadas causando aumento no tamanho de partícula. Zhong; Zhongwen e Shengming, (2006) estudando a morfologia de ferritas de Mn-Zn, atribuíram também a variação no tamanho das partículas aos raios iônicos dos metais constituintes.

4.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 7 ilustra os valores experimentais e teóricos da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes no sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, determinados por EDX para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} . Estes ensaios foram obtidos em triplicatas e reportados os valores médios com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 7 - Percentuais experimentais e teóricos de óxidos determinados por EDX para amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}).

Amostras	Fe_2O_3 (%)	NiO (%)	ZnO (%)
$x = 0,0$	$67,72 \pm 0,16$	$32,07 \pm 0,15$	-
Teórico*	68,13	31,87	-
$x = 0,3$	$68,99 \pm 0,74$	$22,046 \pm 0,72$	$8,95 \pm 0,07$
Teórico*	67,56	22,12	10,33
$x = 0,5$	$69,29 \pm 0,06$	$14,55 \pm 0,04$	$16,13 \pm 0,08$
Teórico*	67,18	15,71	17,12
$x = 0,7$	$70,54 \pm 0,04$	$7,90 \pm 0,04$	$21,56 \pm 0,005$
Teórico*	69,80	9,37	23,83
$x = 1,0$	$69,48 \pm 0,11$	-	$30,48 \pm 0,16$
Teórico*	68,24	-	33,76

*Teórico - Calculado a partir da equação: $\% = (M_{\text{óxido}}) / M(Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4) * 100$

De acordo com os resultados observados, notou-se que os valores experimentais foram próximos aos teóricos calculados, principalmente para os óxidos Fe_2O_3 e NiO . Para o óxido ZnO essa variação foi significativa, possivelmente devido as características intrínsecas do Zn , pois este apresenta uma maior facilidade de volatilização em altas temperaturas. Entretanto como a concentração de íon Ni^{2+} está sendo substituído por íon Zn^{2+} , é evidente e confirmado com base em porcentagem experimental de NiO , que este diminuiu de 32% a 8%.

O efeito da volatilização de Zn durante a síntese foi relatado também por Wang *et al.*, (2011) quando estudaram a diferença das técnicas de sinterização em micro-ondas e convencional nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas no processamento de ferritas $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparada pelo método convencional hidrotermal e Kumar *et al.*, (2013) quando estudaram o efeito da Fe_2O_3 nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas Mn-Zn preparado por método de combustão.

4.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A determinação da área superficial específica e da porosidade (volume e o diâmetro de poros) é de extrema importância quando se pretende empregar materiais sólidos como catalisadores, pois existe uma correlação entre atividade catalítica e propriedades texturais.

Para obter tais informações, a construção de isotermas é muito importante, pois a sua forma pode revelar muitos detalhes sobre as características destes materiais. Uma isoterma se dá através da relação entre a quantidade de gás adsorvida e dessorvida para um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. Normalmente, elas são constituídas por meio de gráficos, nos quais se tem o volume de gás adsorvido (V) em função pressão relativa (P/P_0), em que o P_0 é a pressão de saturação.

As isotermas de adsorção/dessorção em que cada tipo está relacionado ao aspecto de poro envolvido, anexo I. A Isotherma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos, limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente, enquanto que as isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de

inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, já na isoterma do tipo IV, indica a presença de microporos associados à mesoporos (Rodella, 2001). E por fim as isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos (Rodella, 2001).

A Figura 8 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção das amostras sintetizadas.

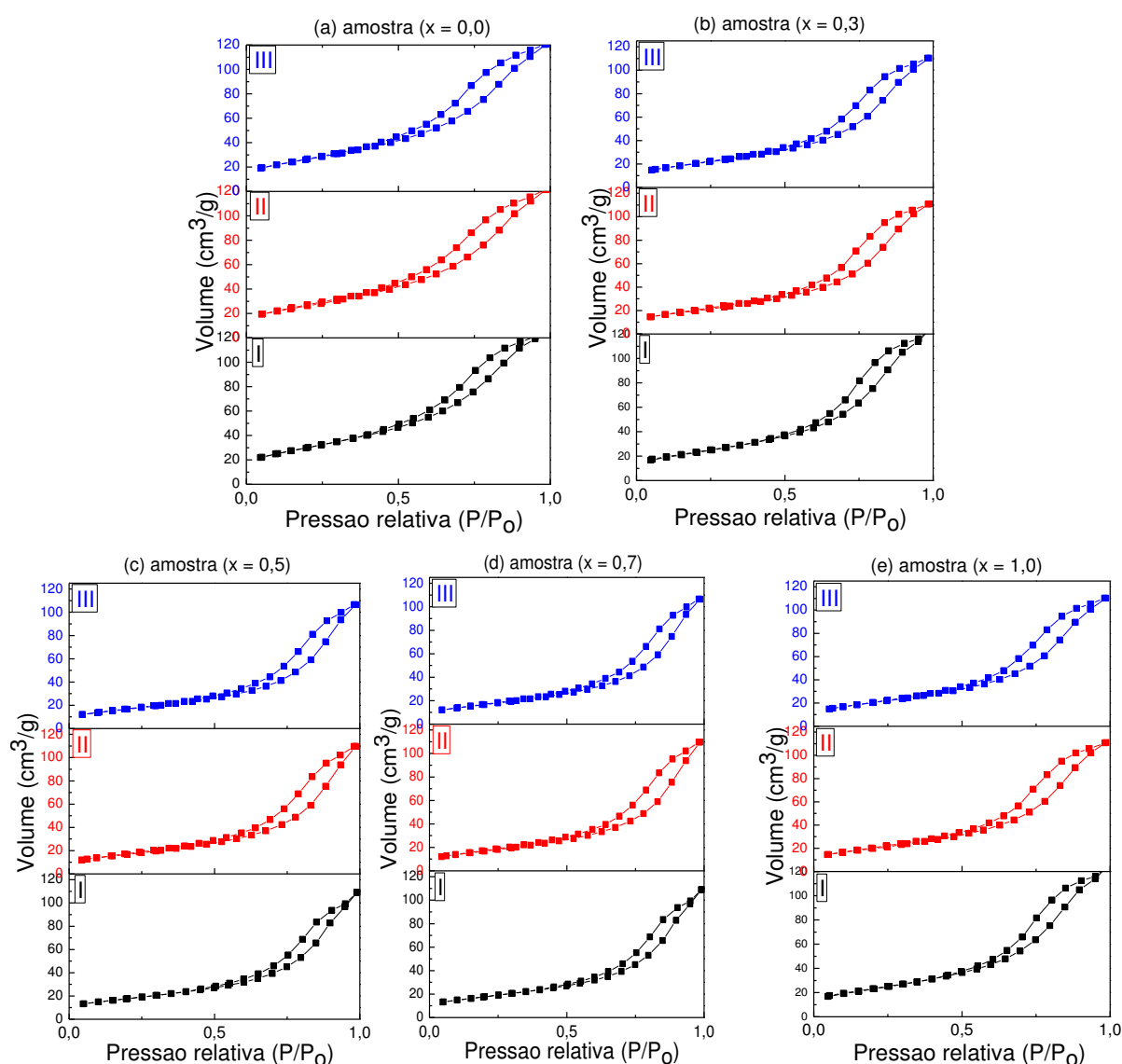


Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção: (a) amostra (x = 0,0), (b) amostra (x = 0,3), (c) amostra (x = 0,5), (d) amostra (x = 0,7) e (e) amostra (x = 1,0).

Pode-se observar que independente da estequiometria estudada todas as amostras apresentaram o mesmo tipo de isotermas segundo a classificação

recomendada pela IUPAC, comportamento de isoterma do tipo II, típicas de materiais mesoporosos adsorvidos com forte e fraca afinidade e com diâmetro médio de poros entre 5 – 50 nm, cuja principal característica é a existência de uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P₀ (Sing *et al.*, 1985).

Com relação ao ciclo de histerese, as amostras apresentam curvas classificadas como H3 de acordo com a classificação da IUPAC, que é caracterizada por apresentar diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção sofridos pelos materiais adsorventes (Sing *et al.*, 1985; Korichi *et al.*, 2012).

As curvas destas amostras apresentam um patamar para valores de P/P₀ entre 0,0 e 0,4 e depois um loop de histerese na região de elevada pressão relativa com declividade bastante acentuada. Segundo Korichi *et al.*, (2012) essas características demonstram assim a formação de multicamadas e a presença de mesoporos interpartículas, ou seja, poros que se originaram em virtude da aglomeração de pequenos cristalitos.

De acordo com estudos reportados na literatura, os poros são classificados de acordo com os seguintes tamanhos: microporos quando o diâmetro for menor que 2 nm, mesoporos quando o diâmetro estiver classificado entre 2 - 50 nm e macroporos quando o diâmetro for maior que 50 nm (Koekkoel *et al.*, 2012; Rouquerl; Rouquerl; Sing, 1999). Logo todas as amostras em estudo apresentaram característica de um material com mesoporosidade, isto é, o diâmetro das amostras se localiza no intervalo de 2 a 50 nm.

A Tabela 8 ilustra os resultados dos parâmetros texturais calculados a partir dos dados da isotérmica de adsorção/dessorção.

Tabela 8 - Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) das amostras ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$).

Amostras	S_{BET} (m^2g^{-1})	D_{BET}^* (nm)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	T_c (nm)	D_{BET}/T_c
$x = 0,0$	$97 \pm 0,81$	$12 \pm 0,41$	$0,185 \pm 0,0044$	$3,39 \pm 0,30$	$13 \pm 0,62$	0,92
$x = 0,3$	$87 \pm 0,71$	$13 \pm 0,00$	$0,178 \pm 0,0092$	$3,61 \pm 0,38$	$15 \pm 1,70$	0,86
$x = 0,5$	$74 \pm 1,47$	$15 \pm 0,41$	$0,168 \pm 0,0032$	$3,95 \pm 0,34$	$17 \pm 0,96$	0,88
$x = 0,7$	$66 \pm 1,87$	$17 \pm 0,71$	$0,185 \pm 0,0044$	$2,29 \pm 0,43$	$20 \pm 0,45$	0,85
$x = 1,0$	$55 \pm 1,07$	$20 \pm 0,41$	$0,187 \pm 0,016$	$1,76 \pm 0,76$	$21 \pm 1,24$	0,95

*Calculado a partir da área superficial.

Com base nos resultados da Tabela 8, observa-se que a área superficial (BET) das amostras reduziu com o aumento da concentração de Zn^{2+} de 97, 87, 74, 66 e 55 m^2/g e o tamanho das partículas calculado a partir do BET foi de 12, 13, 15, 17 e 20 nm, respectivamente. Isso indica uma redução de 43% na área de superfície e aumento de 40% no tamanho de partícula com o aumento da concentração de Zn^{2+} . Esses valores estão em concordância com os valores de temperatura máxima de combustão, pois se verificou que o aumento da concentração de Zn^{2+} elevou a temperatura máxima de combustão, o que promoveu o maior crescimento dos cristais e conseqüentemente maior tamanho de partícula, desta forma a uma redução da energia livre superficial reduzindo a área de superfície.

Os resultados reportados por Gao *et al.*, (2013) quando estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) sintetizado por método de sol-gel observaram valores de área superficial específica do material em torno de 17,2 – 48,9 m^2/g , valores estes bem inferiores quando comparados com a área superficial obtida nesse trabalho. Dessa forma a elevada área de superfície obtida pelo método de reação de combustão em bateladas de 10g/reação é mais um indicativo da eficiência do método em produzir nanopartículas em escala de produção elevada de laboratório.

Por outro lado, como os íons de Zn^{2+} possui maior raio iônico comparado com o Ni^{2+} ($R_{Zn^{2+}} = 0,84 \text{ \AA}$ e $R_{Ni^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) o aumento de sua concentração na rede do espinélio promove a expansão da rede resultando em um menor empilhamento dos átomos com maior volume, o que tende a aumentar o tamanho de partícula. Essa constatação foi reportada também por El-Sayed, (2002) e está em conformidade com um dos fatores que rege a área superficial de um sólido, que consiste em quanto maior for à área superficial disponível, menor é o tamanho das partículas (Lowell; Shields, 1984).

A relação D_{BET}/T_c para as amostras analisadas 0,0; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol de Zn^{2+} foi menor que à unidade (1,0) o que indica que as partículas são monocristalinas (ou seja, menos de um cristal por partícula), e que provavelmente são formadas por aglomerados constituídos por partículas ligadas por forças fracas de Van der Waals.

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

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referente às amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} sintetizadas por reação de combustão estão ilustrados na Figura 9.

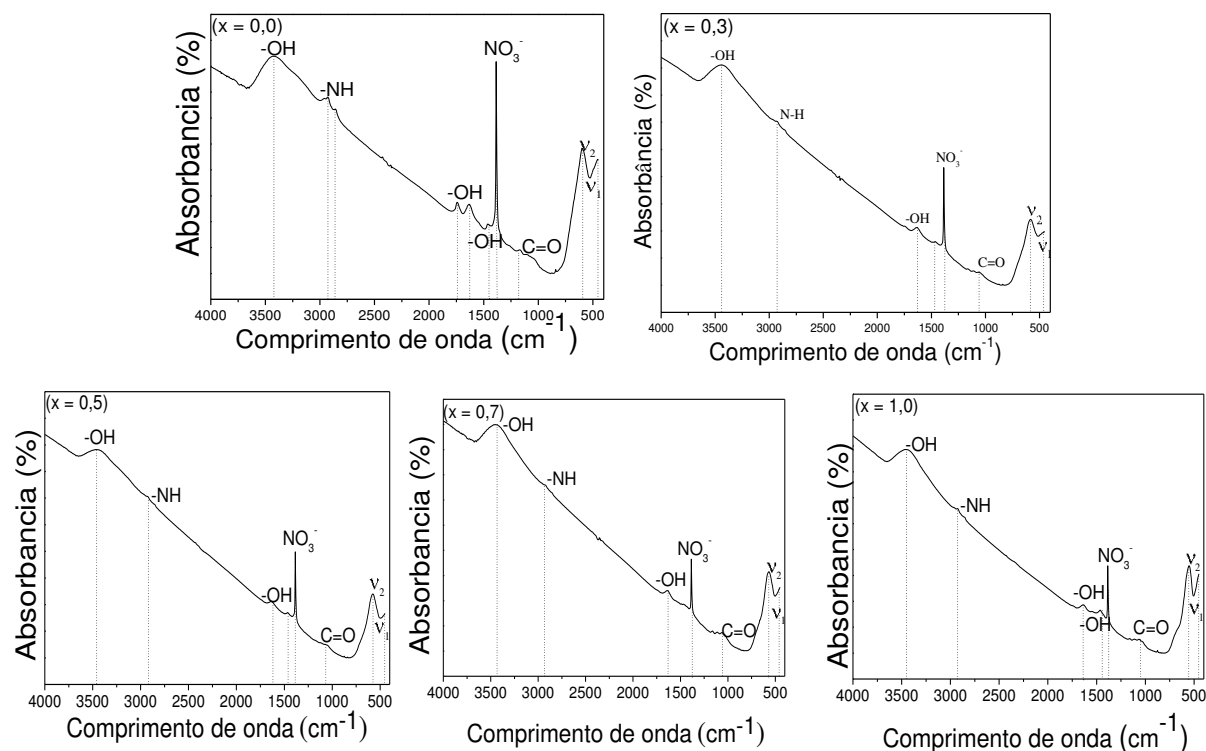


Figura 9 - Espectros na região do infravermelho para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Com base nos espectros, foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 590 e 450 cm^{-1} característico da estrutura do espinélio em todas as amostras de nanocatalisadores sintetizadas. A primeira banda ν_1 menos intensa correspondente as vibrações nos sítios octaédricos e a segunda banda ν_2 mais intensa que corresponde as vibrações nos sítios tetraédricos.

Essas bandas foram também observadas em materiais com estrutura de ferritas tipo espinélio por Srivastava *et al.*, (2010) em aproximadamente 600 e 400 cm^{-1} quando estudaram a influência do pH sobre a morfologia e propriedades magnéticas da ferrita de cobalto dopado por lítio sintetizado pelo método de sol-gel

e por Deligoz *et al.*, (2013) e Melo *et al.*, (2015), na faixa de 590-600 cm^{-1} quando sintetizaram ferritas magnéticas baseadas em cobalto, níquel, cobre e zinco, utilizando o método de micro-ondas/hidrotermal.

Segundo a literatura as bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos típicos de espinélios localizam-se nas regiões de comprimento de onda de 400 – 600 cm^{-1} .

A Tabela 9 ilustra outras bandas observadas com os respectivos grupos característica de nanocatalisadores $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0 \text{ mol Zn}^{2+}$.

Tabela 9 – Bandas e grupos característicos para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0 \text{ mol de Zn}^{2+}$.

Bandas	- OH	- NH	- NO_3^-	-C=O
$x = 0,0$	1453,37;1606,75;1742; 3426,20 cm^{-1}	2864,88; 2927,16 cm^{-1}	1368,51 cm^{-1}	1187 cm^{-1}
$x = 0,3$	1462,17; 1635,04; 3448,67 cm^{-1}	2853,73; 2923,04 cm^{-1}	1381,18 cm^{-1}	1051,78 cm^{-1}
$x = 0,5$	1459,60; 1617,67 e 3454,24 cm^{-1}	2916,26 cm^{-1}	1391,09 cm^{-1}	1074,22 cm^{-1}
$x = 0,7$	1629,33 e 3431,66 cm^{-1}	2932,61 cm^{-1}	1373,96 cm^{-1}	1057,09 cm^{-1}
$x = 1,0$	1447,92; 1641; 3454,24 cm^{-1}	2933,60 cm^{-1}	1374,74 cm^{-1}	1050,86 cm^{-1}

De acordo com a Tabela 9, outras bandas também foram observadas, pertencentes aos grupos característicos de (-OH, -NH, $-\text{NO}_3^-$ e C=O) provenientes da água livre e/ou absorvida, dos nitratos metálicos que não foram completamente eliminados durante a combustão e do agente complexante (ureia), respectivamente.

4.6 Análise de Distribuição Granulométrica

A Figura 10 ilustra os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalente em função do volume cumulativo para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0 \text{ mol de Zn}^{2+}$.

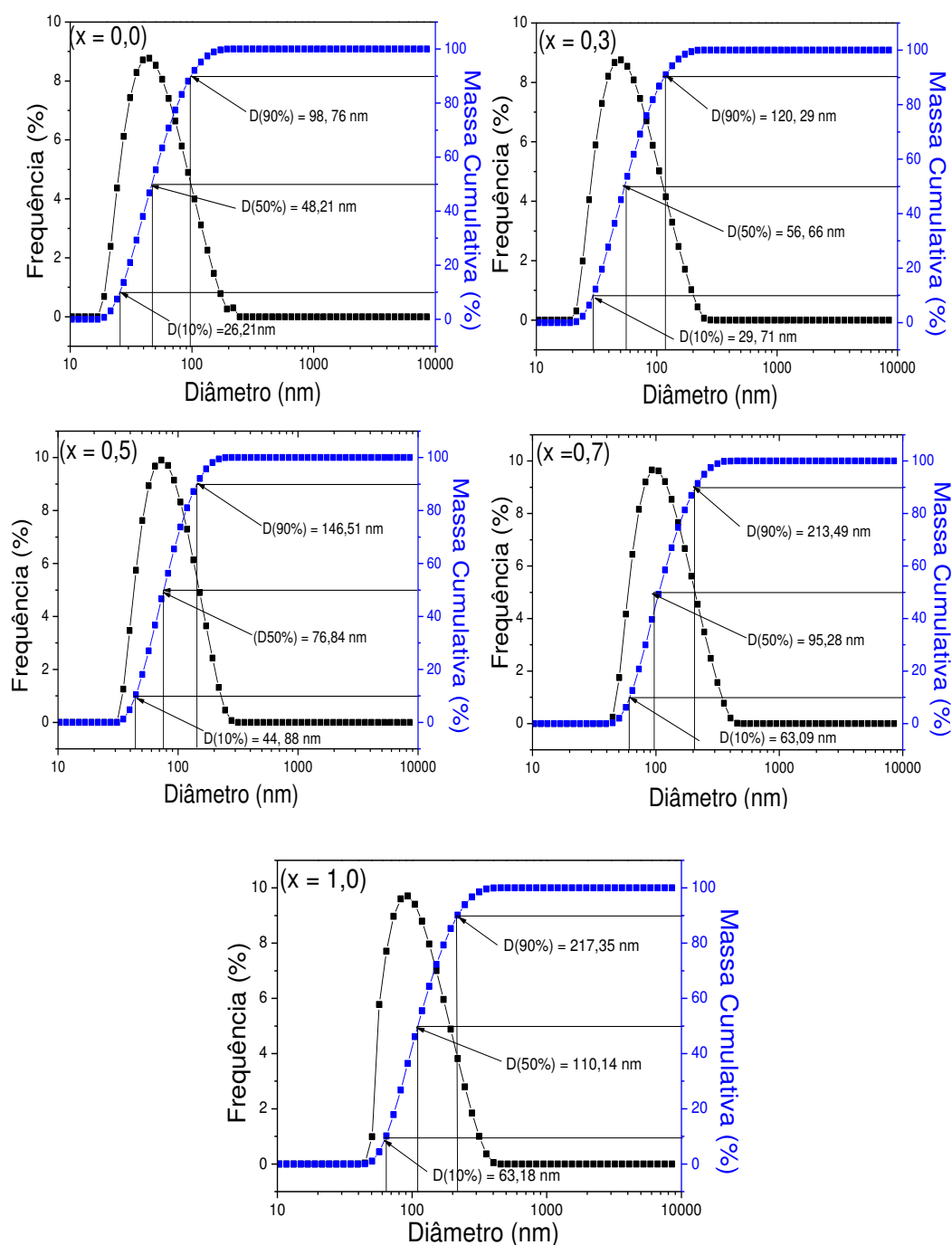


Figura 10 - Distribuição granulométrica para as amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

A Tabela 10 reporta o tamanho dos diâmetros das partículas de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90. Os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D50 está

relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (Dm).

Tabela 10 - Diâmetro de partículas para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Amostras	D (10%) (nm)	D (50 %)(nm)	D (90 %) (nm)
$x = 0,0$	26,21	48,21	98,75
$x = 0,3$	29,71	56,66	120,29
$x = 0,5$	44,88	76,84	146,51
$x = 0,7$	63,09	95,28	213,49
$x = 1,0$	63,18	110,14	217,35

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram a distribuição relativamente larga, com um comportamento simétrico e monomodal. Em relação ao diâmetro mediano (50%), a amostra $x = 0,0$ apresentou o menor valor de 48,21 nm, que pode ser atribuído ao fato de se tratar da amostra que durante a combustão atingiu a menor temperatura de combustão e verificou-se um aumento crescente de no diâmetro mediano das partículas com o aumento da concentração de zinco. Esse resultado está em concordância com os resultados obtidos para o tamanho de cristalito e tamanho de partícula calculado a partir da área superficial que indicam que a adição de zinco tende a favorecer o crescimento dos cristais e consequentemente o tamanho de partícula e redução da área de superfície.

4. 7 Potencial Zeta e Medidas de pH

A Tabela 11 ilustra os valores de potencial zeta em relação aos valores de pH para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Tabela 11 – Valores de potencial zeta e pH para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Amostras	Potencial zeta (mV)	pH
$x = 0,0$	$-28,90 \pm 0,24$	$10,0 \pm 0,02$
$x = 0,3$	$-25,73 \pm 1,81$	$6,50 \pm 0,03$
$x = 0,5$	$-22,90 \pm 1,09$	$6,20 \pm 0,03$
$x = 0,7$	$12,67 \pm 0,54$	$5,80 \pm 0,02$
$x = 1,0$	$9,25 \pm 0,48$	$5,20 \pm 0,04$

Portanto o potencial zeta dá informações sobre as cargas elétricas na superfície do sólido, isto é, se o material apresenta melhores sítios ativos, o que é uma característica que está relacionada com a variação da acidez no material devido à adsorção e dessorção de íons, como prótons. Desta forma, observa-se mediante a Tabela 11, que o potencial zeta tornou-se mais positivo com o aumento da concentração do zinco promovendo o aumento da força dos sítios ácidos. O pH tornou-se ácido com o aumento de teor de zinco, isto é, de amostra $x = 0,0$ básico para amostra $x = 1,0$ ácido.

Pode-se observar ainda que a variação do potencial Zeta com o pH das amostras apresenta uma tendência de cargas superficiais negativas para o intervalo de pH estudado. Por outro lado, a suspensão da amostra $x = 1,0$ revelou carga superficial positiva do valor médio de $\text{pH} = 5,20$ em $\text{P.Z} = 9,25$ mV, o que indica a amostra ser mais ácida. Enquanto que a amostra $x = 0,0$ apresentou o maior valor de $\text{pH} = 10$ em $\text{P.Z} = -28,9$ mV, indicando ser uma amostra de carácter básico. Essa diferença nos valores de pH podem estar relacionadas com as diferentes capacidades de protonação para as diferentes superfícies de nanopartículas em suspensão, conforme relatado por Feitoza *et. al.*, (2014) quando estudaram as nanopartículas de maghemita funcionalizado com glicina para a remoção magnético de cobre a partir de águas residuais. De forma geral a variação do pH dos nanocatalisadores com o teor de zinco foi insignificante em torno de 1,30% de teor ácido, o que possivelmente contribuiu nos resultados de conversões de ésteres que foram bem próximos.

4.8 Análise por Picnometria de Hélio

A Tabela 12 ilustra os valores da densidade teórica obtida a partir de DRX, densidade experimental identificada a partir do ensaio de picnometria de hélio, a densidade relativa (relação entre a densidade teórica e experimental) e o parâmetro de rede teórico e experimental para as amostras $x = 0,0$; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0 mol de Zn^{2+} .

Tabela 12 - Densidade teórica, experimental, relativa e parâmetro de rede teórica e experimental para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Amostras	Densidade Teórica (g/cm ³)	Densidade Experimental (g/cm ³)	Densidade Relativa (%)	Parâmetro de Rede Teórico (Å)	Parâmetro de Rede Experimental (Å)
$x = 0,0$	5,373	$5,034 \pm 0,52$	94	8,337	8,520
$x = 0,3$	5,359	$5,170 \pm 0,30$	96	8,368	8,469
$x = 0,5$	5,349	$5,198 \pm 0,72$	97	8,389	8,468
$x = 0,7$	5,334	$5,238 \pm 0,65$	98	8,413	8,464
$x = 1,0$	5,325	$5,265 \pm 0,40$	99	8,441	8,460

De acordo com a equação de Smit e Wijn, (1959), o parâmetro de rede é função inversa da densidade das amostras, então, como a densidade teórica estimada a partir da relação (i) diminuiu em função do teor de Zn^{2+} levando conseqüentemente a um aumento nos parâmetros de rede teóricos. Isso pode ser atribuído ao maior raio iônico do Zn^{2+} comparado com o Ni^{2+} ($R_{Zn^{2+}} = 0,84 \text{ \AA}$ e $R_{Ni^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$) que faz com que a substituição parcial do Ni^{2+} por Zn^{2+} possa causar uma expansão na rede do espinélio.

Entretanto, observou-se que experimentalmente a densidade aumentou em função da concentração de Zn^{2+} , o que levou a uma redução de aproximadamente 1% nos parâmetros de rede experimental da amostra $x = 0,0$ para amostra $x = 1,0$. Esse mesmo comportamento foi reportado por Ajmal e Maqsood, (2007a, 2007b) quando estudaram por técnica de reação de estado sólido a influência do íon Zn^{2+} nas propriedades estruturais e elétricas do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. Os autores como Chatterjee *et al.*, (1993), justificaram que essas variações na densidade também dependem de fatores como a temperatura, tempo de síntese, método de processamento, tipo de sais usados como reagentes nas sínteses, quantidade de reagentes.

Há que salientar que a densidade teórica (g/cm³) foi calculado a partir da seguinte relação (i): $D_t Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4 = (1-x) D_t (NiFe_2O_4) + x D_t (ZnFe_2O_4)$; $NiFe_2O_4 = 5,373 \text{ g/cm}^3$ e $(ZnFe_2O_4 = 5,325 \text{ g/cm}^3)$.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 11 ilustra a morfologia das amostras obtidas por MEV. De acordo com micrografias, não houve diferença na morfologia para as amostras, pois se pode observar a presença de aglomerados de nanopartículas na forma de blocos irregulares, com uma larga distribuição no tamanho dos aglomerados em todas as composições sintetizadas. Nota-se também que os tamanhos desses aglomerados tenderam a aumentar levemente com aumento da concentração de Zn^{2+} nas composições.

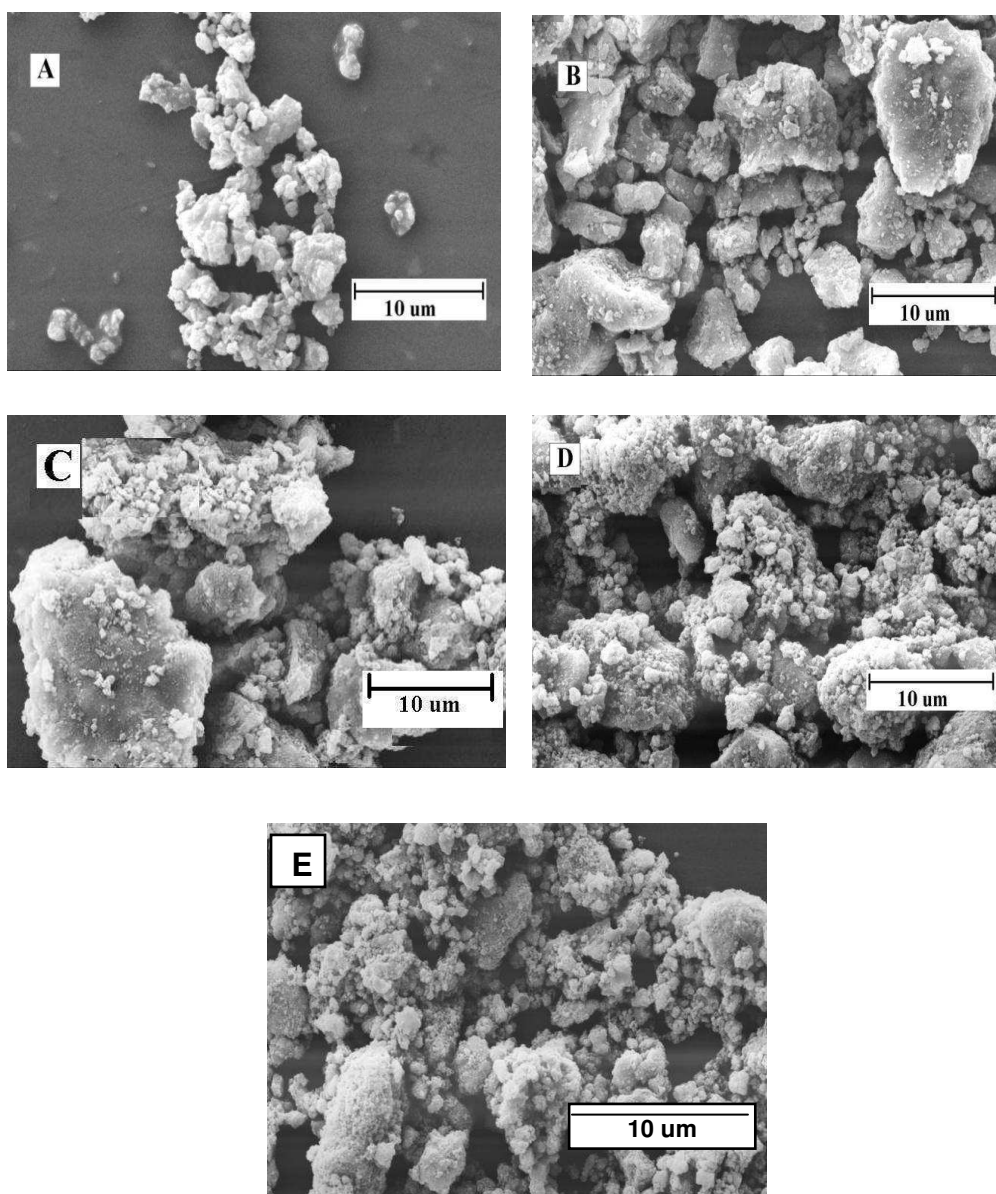


Figura 11- MEV das amostras: (A) $x = 0,0$; (B) $x = 0,3$; (C) $x = 0,5$; (D) $x = 0,7$ e (e) $x = 1,0$.

Essa característica morfológica é típica de materiais constituídos por nanopartículas, pois por apresentarem elevada energia de superfície tornam-se muito reativas, tendendo a se unirem facilmente por forças fracas tipo Van der Waals. Isso favorece a redução da porosidade interpartículas pela minimização da energia livre superficial o que tende a aumentar o nível de aglomeração. Essas observações na morfologia estão em concordância com os valores de tamanho de cristalito e tamanho de partícula.

Esse mesmo comportamento também foi reportado por Gross *et al.*, (2003) quando estudaram o efeito magnético de nanopartículas de cobalto dopado com sílica, preparado pelo método hidrotérmico e também por Petrovic *et al.*, (2012) quando estudaram as propriedades elétricas e químicas de titanato de bário por método de Pechini.

4.10 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 12 ilustra os eventos observados a partir das curvas termogravimétricas (TG/DTG) sobrepostas para os nanocatalisador ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+}) obtido após reação de combustão a partir dos quais pode-se determinar as temperaturas de decomposição e as perdas de massa (%).

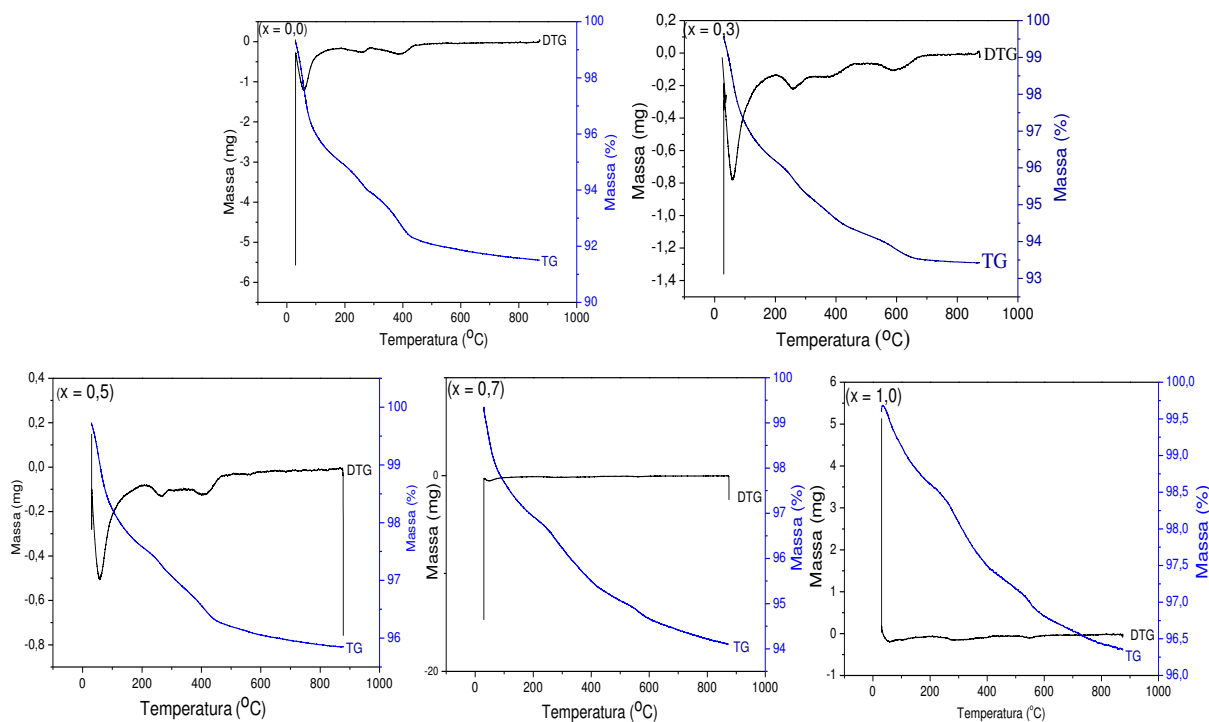


Figura 12 - Curvas de TG/DTG dos nanocatalisadores ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$)

Portanto, de acordo com o perfil das curvas TG, pode-se observar que para todos nanocatalisadores apresentaram o mesmo perfil, havendo diferenças nas curvas de derivada - DTG, isto é, com maior teor de zinco esta curva derivada demonstrava-se ser diferente no seu comportamento. O nanocatalisador que teve maior perda total de massa foi a $x = 0,0$ com 7,77%. Com base em curvas de DTG observou-se os picos de decomposição só para os nanocatalisadores $x = 0,0$; 0,3 e 0,5 mol de zinco.

A Tabela 13 reporta os valores das etapas de decomposição das amostras ($x = 0,0$; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0) durante a síntese de combustão.

Tabela 13 – Etapas de decomposição das amostras ($x = 0,0$; 0,3; 0,5; 0,7 e 1,0).

Amostras	1ª Etapa da evaporação da H_2O adsorvida fisicamente	2ª Etapa da remoção da H_2O estrutural da superfície dos nanocatalisadores	3ª Etapa da recristalização da fase do espinelio	4ª Etapa da recristalização da fase do espinelio
$x = 0,0$	T (31 – 221 °C) $\Delta m = 4,66\%$	T (221 – 417 °C) $\Delta m = 2,24\%$	T (417 – 865 °C) $\Delta m = 0,87\%$	- -
$x = 0,3$	T (31 – 159 °C) $\Delta m = 3,06\%$	T (159 – 299 °C) $\Delta m = 0,95\%$	T (299 – 476 °C) $\Delta m = 1,09\%$	T (547 – 707 °C) $\Delta m = 0,56\%$
$x = 0,5$	T (31 – 200 °C) $\Delta m = 2,10\%$	T (200 – 445 °C) $\Delta m = 1,29\%$	T (445 – 871 °C) $\Delta m = 0,45\%$	- -
$x = 0,7$	T (29 – 228 °C) $\Delta m = 2,53\%$	T (228 – 552 °C) $\Delta m = 1,90\%$	T (552 – 874 °C) $\Delta m = 0,79\%$	- -
$x = 1,0$	T (34 – 225 °C) $\Delta m = 1,17\%$	T (225 – 539 °C) $\Delta m = 1,46\%$	T (539 – 869 °C) $\Delta m = 0,69\%$	- -

Segundo a Tabela 13, o nanocatalisador $x = 0,0$ apresentou a perda de massa total de 7,77% em três etapas de decomposição, sendo que a primeira etapa ocorreu na faixa de 31°C a 221°C com perda de massa de 4,66% associada à água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorre entre 221°C a 417°C com perda de 2,24%. A terceira etapa ocorre entre 417°C a 865°C com a perda de 0,87%. Os valores referentes às massas dos picos registrados durante as decomposições foram obtidos por DTG. O primeiro pico teve a massa de pico (m_p) de 97% na temperatura de pico (T_p) de 59°C, segundo pico apresentou $m_p = 98\%$ e $T_p = 262^\circ C$, terceiro pico apresentou $m_p = 98\%$ e $T_p = 395^\circ C$.

Para $x = 0,3$, pode-se observar uma perda de massa total equivalente a massa percentual de 5,66 %, em quatro etapas de decomposição. A primeira etapa

ocorreu na faixa de 31°C a 159°C com perda de massa de 3,06% associada à água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorre entre 182°C a 299°C com perda de 0,95%. A terceira etapa ocorre entre 299°C a 476°C com a perda de 1,09% e a quarta etapa ocorre entre 547°C a 707°C referente à perda de massa de aproximadamente 0,56%. Mediante a curva de DTG, conseguiu-se obter os valores referentes às massas dos picos registrados durante as decomposições. O primeiro pico teve a massa de pico (m_p) de 96% na temperatura de pico (T_p) de 59°C, segundo pico apresentou $m_p = 98\%$ e $T_p = 259\text{C}$, terceiro pico apresentou $m_p = 98,84\%$ e $T_p=381,73^\circ\text{C}$ e o quarto pico teve $m_p = 99\%$ e $T_p = 593^\circ\text{C}$.

Para o nanocatalisador $x = 0,5$, a massa total de perda é equivalente a percentagem de 3,84%, em três etapas de decomposição. Sendo que a primeira etapa ocorreu na faixa de 31°C a 200 °C com perda de massa de 2,1 % associada à água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorre entre 200 °C a 445 °C com perda de 1,29%. A terceira etapa ocorre entre 445 °C a 871 °C com a perda de 0,45%. Com as curva de DTG, conseguiu-se obter os valores referentes às massas dos picos registrados durante as decomposições. O primeiro pico teve a massa de pico (m_p) de 97% na temperatura de pico (T_p) de 56 °C, segundo pico apresentou $m_p = 98\%$ e $T_p = 262$ °C, terceiro pico apresentou $m_p = 98 \%$ e $T_p = 411$ °C.

Em relação à nanocatalisador $x = 0,7$, a massa total de perda é equivalente a percentagem de 5,22%, em três etapas de decomposição. Sendo que a primeira etapa ocorreu na faixa de 29 °C a 228 °C com perda de massa de 2,53% associada à água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorre entre 228 °C a 552 °C com perda de 1,90%. A terceira etapa ocorreu entre 552 °C a 874 °C com a perda de 0,79%.

Finalmente para nanocatalisador $x = 1,0$, a massa total de perda é equivalente à percentagem de 3,32%, em três etapas de decomposição. Sendo que a primeira etapa ocorreu na faixa de 34 °C a 225 °C com perda de massa de 1,17% associada à água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorre entre 225 °C a 539 °C com perda de 1,46%. A terceira etapa ocorre entre 539 °C a 869 °C com a perda de 0,69%.

De maneira geral, a primeira perda de massa está associada à evaporação de água adsorvida fisicamente. A segunda perda de massa está associada à remoção de água estrutural (desidroxilação) da superfície dos nanocatalisadores. A

terceira perda de massa corresponde à recristalização da fase do espinélio em estudo.

4.11 Medidas Magnéticas

A Figura 13 ilustra o comportamento magnético das amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ determinado a partir da curva $M \times H$. Para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5$ e $0,7$ mol de Zn^{2+} pode-se observar formação de histerese magnética com formato de S bem definido e estreito, indicando comportamento ferrimagnético, característico de materiais magnéticos moles. Esse mesmo comportamento também foi relatado por Spaldin (2011). Porém observa-se que o formato S definido da curva de histerese muda levemente com o aumento da concentração de Zn^{2+} , onde se verifica que o laço mais definido foi para a amostra $x = 0,5$ que resultou no maior valor de magnetização de saturação.

Para a amostra $x = 1,0$ pode-se observar também o comportamento típico de material ferrimagnético, mas dessa vez baixo para campo inferior a 250 G com tendência a um comportamento super-paramagnético fraco devido os baixos valores de magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) que foram 0,0295 emu/g e 20,529 G, respectivamente. O mesmo comportamento foi relatado por Pandey, Litterst e Baggio-Saitovitch, (2015), quando estudaram nanoferrita de zinco por método de citrato precursor e também foi observada por Xu *et al.*, (2011) quando avaliaram as propriedades magnéticas de $ZnFe_2O_4$ preparado por método de sol-gel.

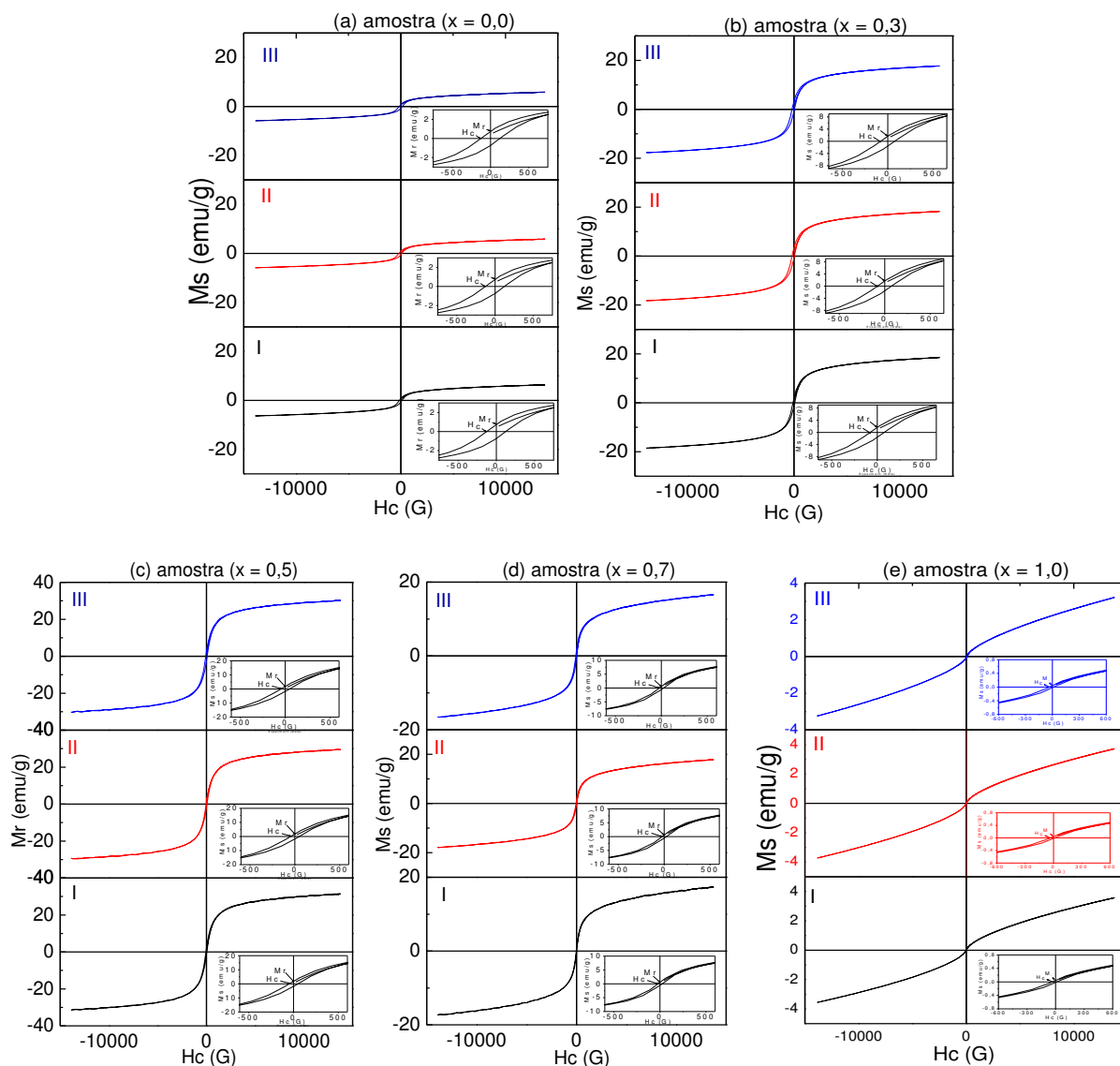


Figura 13 - Comportamento ferrimagnético: (a) amostra $x = 0,0$; (b) amostra $x = 0,3$; (c) amostra $x = 0,5$; (d) amostra $x = 0,7$ e (e) amostra $x = 1,0$.

A Tabela 14 reporta os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, Ms; magnetização remanescente, Mr e campo coercivo, Hc) determinados a partir das curvas de histerese $M \times H$ para amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ e $1,0$ mol de Zn²⁺. Verifica-se um aumento de Ms e Mr em 80% e 60% e uma redução em Hc de 62% de amostra $x = 0,0$ para amostra $x = 0,5$. Portanto da amostra $x = 0,7$ para amostra $x = 1,0$, observa-se uma redução de todos os parâmetros magnéticos em 77 % para Ms, 94% para Mr e 8% para Hc.

Tabela 14 – Propriedades magnéticas para amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)	Mr/Ms
$x = 0,0$	$6,00 \pm 0,29$	$0,687 \pm 0,031$	$125,94 \pm 1,53$	0,114
$x = 0,3$	$18,52 \pm 0,41$	$1,563 \pm 0,049$	$78,80 \pm 0,90$	0,084
$x = 0,5$	$30,47 \pm 0,97$	$1,708 \pm 0,062$	$47,82 \pm 1,04$	0,056
$x = 0,7$	$15,59 \pm 2,89$	$0,5301 \pm 0,04$	$22,20 \pm 1,19$	0,033
$x = 1,0$	$3,51 \pm 1,45$	$0,0295 \pm 0,002$	$20,53 \pm 2,69$	0,008

Isso é explicado, pelo fato que os íons de Zn^{2+} são diamagnéticos ($\mu_B = 0$), enquanto que os íons de Ni^{2+} e Fe^{3+} são magnéticos ($\mu_B = 2$ e $\mu_B = 5$), respectivamente (Cahn; Haasen, 1983). Dessa forma, segundo Gorter, (1954); Bercoff, (2000), concentração muito alta de íons diamagnéticos de Zn^{2+} nos sítios tetraédricos pode causar o enfraquecimento no momento magnético nos sítios tetraédricos promovendo o efeito *spin canting*, o que conduz uma drástica redução na magnetização total da rede espinélio.

Este comportamento também foi reportado por Costa *et al.*, (2003), quando estudaram o efeito da concentração dos íons Zn^{2+} do sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,3; 0,5$ e $0,7$ mol de Zn^{2+}) via de método de combustão usando a produção de 2g de produto por bateladas e condições de síntese diferente; por Ajmal e Maqsood, (2007b), quando estudaram o $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$) pela técnica de reação do estado sólido e por Džunuzović *et al.*, (2015), quando estudaram o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$) por reação de combustão, utilizando o ácido acético hidratado como combustível e 25% de hidróxido de amônio e reportado por Hossain *et al.*, (2007), quando estudaram as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,0 - 0,5$) sintetizado pelo método de reação em estado sólido.

4.12 Avaliação Catalítica

Os ensaios experimentais foram realizados com base na metodologia descrita anteriormente e empregaram-se os nanocatalisadores, que foram inseridos no reator juntamente com a matéria-prima. A atividade catalítica foi explorada, com a realização de ensaios experimentais, consecutivos, isto é, ensaios a triplicata mantendo-se o mesmo tempo de reação de 60 minutos para cada reação. A

realização dos ensaios com o uso do mesmo catalisador possibilitou avaliar as taxas de conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos (biodiesel). Finalmente foram feitos também ensaios experimentais sem utilização de catalisadores conhecidos por testes em branco, com a finalidade de se comparar as conversões de ésteres, nas reações com e sem uso de catalisadores.

A Tabela 15 ilustra os valores de conversão para as reações de esterificação para as amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} realizada em triplicata. Pode-se verificar que todas as amostras resultaram em valores de conversão superior ao teste em branco.

Tabela 15 – Conversão em biodiesel por reação de esterificação e transesterificação simultânea via rota metílica.

Conversões em biodiesel (%)	Teste em Branco	($x = 0,0$)	($x = 0,3$)	($x = 0,5$)	($x = 0,7$)	($x = 1,0$)
I	44,39	49,59	96,91	94,05	98,81	98,68
II	46,19	52,40	93,34	96,10	98,01	99,27
III	43,05	45,26	91,50	92,89	99,27	99,22
Média ± desvio	44,54 ± 1,11	49,08 ± 2,54	93,92 ± 1,95	94,35 ± 1,15	98,69 ± 0,45	99,06 ± 0,23

A Figura 14 ilustra os valores médios da conversão catalítica para as amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} plotados com base na Tabela 15, realizado em triplicata.

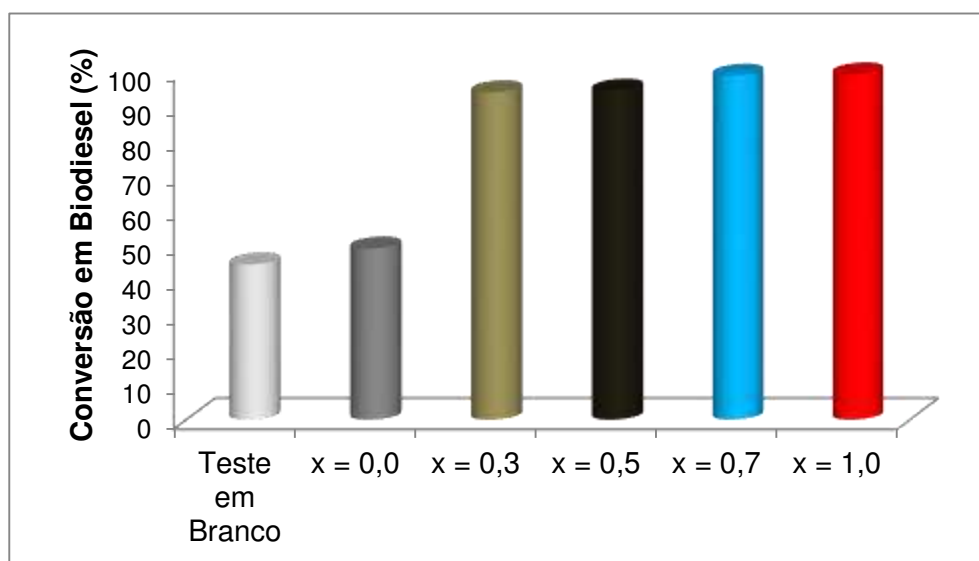


Figura 14 - Conversão catalítica de ésteres metílicos obtidos a partir de amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$; $0,7$ e $1,0$ mol de Zn^{2+} .

De acordo com os resultados catalíticos, observou-se que as conversões aumentaram com o aumento da concentração do zinco de 48,75 % da amostra $x = 0,0$ para 99,06% da amostra $x = 1,0$ demonstrando que o nanocatalisador $x = 1,0$ foi mais ativo. Comparando esses resultados de conversão catalítica com a morfologia dos nanocatalisadores e a característica magnética, observa-se que essas propriedades não foram as responsáveis pelo o aumento da atividade catalítica. Isso porque, é notório que o aumento na concentração de Zn^{2+} nas composições dos nanocatalisador causou uma redução da área de superfície e na característica magnética.

Quanto a relação das características estruturais com a atividade catalítica dos nanocatalisadores, não foram responsáveis pelo aumento da atividade catalítica para amostras $x = 0,0$; $0,3$; $0,5$ e $0,7$. Porém para amostra $x = 1,0$ as características estruturais possivelmente influenciaram na atividade catalítica, pois para esta amostra para além de se observar a fase primária do espinélio de $ZnFe_2O_4$ também observou-se os traços da fase secundária de ZnO que pode ter lixiviado durante a reação de obtenção do biodiesel contribuindo em alta conversão.

Portanto, quando se relaciona com a acidez e potencial zeta verifica-se uma dependência da atividade catalítica com essas propriedades. Outros autores também chegaram a conclusões semelhantes, como é o caso de Patil *et al.*, (2014), em que o catalisador mais ativo possuía a menor área de superfície (BET). Isso indica que a área superficial específica não é o principal fator que afeta a atividade catalítica, mas provavelmente outros fatores associados à configuração eletrônica, as cargas superficiais (potencial zeta), ácido de Lewis bem como os defeitos na superfície ou lacunas atômicas do sólido são determinantes.

No caso das propriedades magnéticas, existe uma grande importância na sua atuação em relação à facilidade de recuperação do nanocatalisador do meio em que se encontra, podendo ser reutilizado com eficiência mantendo a conversão catalítica. Então é importante que o catalisador seja ácido e ao mesmo tempo magnético. Nesse trabalho verificou-se que a magnetização aumentou com o aumento da concentração de zinco até a amostra $x = 0,5$, tendo uma redução para amostra $x = 1,0$, porém ainda se manteve magnética. Então correlacionando essas propriedades o aumento da concentração de zinco foi favorável para o aumento do potencial zeta e acidez o que favoreceu ao aumento na atividade catalítica.

Nitidamente, verifica-se que todos os nanocatalisadores com presença do zinco em sua composição foram ativos.

Correlacionando a atividade catalítica com o potencial zeta, se observou que, quanto mais positivo o valor do potencial zeta, maior foi à atividade catalítica sistematicamente. O mesmo comportamento foi apontado por Hermes; Corsetti; Lansarin, (2014), quando fizeram estudo comparativo sobre a oxidação fotocatalítico de glicerol utilizando ZnO e TiO₂. Valores positivos de potencial zeta indicam a maior presença de cargas positivas na superfície do sólido, o que atrai contra-íons-negativos dentre eles o grupo (-OH), que pode assim capturar a vacância geradora de catálise, levando a formação de radicais (*OH), responsáveis pela catálise indireta (Patil *et al.*, 2014).

Sendo assim, o potencial zeta indica ser a propriedade mais efetiva que contribui para a melhor atividade catalítica da amostra x = 1,0 em relação às demais. Também o aumento da atividade catalítica está diretamente relacionado com os valores do pH dos catalisadores, que se tornaram mais ácidos com o aumento da concentração do zinco. Isso pode estar relacionado a um aumento da acidez de Lewis devido à presença do metal zinco na composição. Pois segundo o estudo realizado por Sreeprasanth *et al.*, (2006) com complexos metálicos a base ferro e zinco, observou-se a presença de sítios ácidos fortes de Lewis e nenhum de Bronsted. Estes autores obtiveram tanto para a reação de esterificação quanto transesterificação conversões superiores a 90%.

A atividade catalítica também foi relacionada com a facilidade de polarizabilidade do íon do zinco comparado com o íon níquel ($Ni^{2+} < Zn^{2+}$), pois com a substituição do íon níquel por zinco faz com que ocorra um aumento da polaridade devido a maior concentração dos íons zinco. Este comportamento foi observado por Sankaranarayanan *et al.*, (2013), quando estudaram as propriedades catalíticas de várias ferritas tipo AB₂O₄, sintetizadas por coprecipitação, onde A = Co, Ni, Cu e Zn e B = Fe mediante a transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir ésteres graxos mono ácido (biodiesel), onde os resultados revelaram que a ZnFe₂O₄ tratou-se de um catalisador sólido adequado para a transesterificação.

A diferença dos resultados desta pesquisa com alguns trabalhos reside na área superficial dos nanocatalisadores que foram elevados em relação aos sistemas Ni-Zn avaliados cataliticamente por Dantas *et al.*, (2015) e sistemas de ferritas simples de (Ni, Zn e Co)Fe₂O₄ avaliados cataliticamente por (Pereira *et al.*, 2015).

Outro aspecto diferente que favoreceu melhor conversão pode estar associado ao menor valor de magnetização obtido nesta pesquisa para os nanocatalisadores, pois segundo Dantas *et al.*, (2013), durante a reação de esterificação, se o catalisador apresentar elevada magnetização, a barra magnética (ímã magnética) pode atrair fortemente o material, fazendo com que parte de catalisador não participe de forma efetiva durante a reação fazendo com que se obtenham baixos valores de conversões de ésteres. Portanto esses autores apresentaram maiores valores de magnetização nos seus catalisadores.

De acordo com os valores de conversões de biodiesel obtidos, é conhecido que o padrão de qualidade do biodiesel no Brasil é estabelecido pela legislação vigente dada pela Resolução ANP 07/2008 (ANP, 2012) e na União Europeia 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, os nanocatalisadores ($x = 0,0; 0,3$ e $0,5$ mol Zn^{2+}) tem expressivo potencial para obtenção de um biodiesel com o teor de éster dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Para os nanocatalisadores ($x = 0,7$ e $1,0$ mol Zn^{2+}) o teor de éster está 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 por meio 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.

Duma forma geral a que salientar que, para além de se esperar apenas a reação de esterificação que era como objetivo do trabalho, também foi observada a ocorrência da reação de transesterificação, o que foi bom pois, atualmente, as

reações simultâneas de esterificação e transesterificação são focos de inúmeras pesquisas, devido a maiores conversões do biodiesel como é o caso de resultados observados neste trabalho, e por apresentar outra vantagem como a obtenção do biodiesel que não corrói os motores dos carros.

Portanto durante a síntese do biodiesel obteve-se pouca quantidade de água e glicerina como os coprodutos das duas reações, o que facilitou na separação do biodiesel, pois se tivesse maior quantidade de glicerina ter-se-ia inúmeras dificuldades de separá-lo, e com o excesso da água ter-se-ia uma reação a se deslocar para os reagentes, obtendo menores conversões do biodiesel, o que não foi encontrado nesse trabalho. Entretanto com os resultados obtidos se leva a acreditar que essas reações simultâneas foram eficientes e efetivas na obtenção do biodiesel.

5 CONCLUSÃO

- ✓ A reação de combustão foi eficaz para obtenção de nanocatalisadores $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ em escala de produção em bateladas com temperaturas inferiores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com a formação da fase única do espinélio inverso para as amostras $x = 0,0; 0,3; 0,5$ e $0,7$ e para amostra $x = 1,0$ observou-se a formação da fase primária do espinélio inverso e traços da segunda fase de (ZnO);
- ✓ O efeito do aumento do teor de zinco favoreceu alterações na morfologia dos nanocatalisadores, principalmente na redução na área de superfície, acidez e potencial zeta;
- ✓ Magneticamente todas as amostras revelaram o comportamento ferrimagnético moles ou doces com o aumento de magnetização de saturação da amostra $x = 0,0$ para $x = 0,5$, exceto para amostra $x = 0,7$ e $x = 1,0$ que a magnetização de saturação diminuiu;
- ✓ As amostras com maior teor de zinco foram mais ativas cataliticamente com a máxima de conversão de 99,06% de biodiesel para amostra $x = 1,0$, indicando uma correlação direta entre a dependência do potencial zeta e ácidos de Lewis com a atividade catalítica e com a característica magnética.
- ✓ Os nanocatalisadores com presença de zinco na composição são promissores para o uso na produção de biodiesel tanto pelos valores elevados de conversão obtidos quanto também pela facilidade de remoção do meio e seu reuso devido a sua elevada característica magnética.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Sintetizar e caracterizar o sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SO}_4^{2-}$ para $x = 0,0; 0,3$ e $0,5$ com a finalidade de aumentar conversão de ésteres (biodiesel) devido a presença do grupo sulfato.
- ✓ 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.
- ✓ Avaliar cataliticamente o sistema de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$) em esterificação variando as condições reacionais tais como: quantidade do catalisador, concentração do óleo, temperatura e tempo de reação.
- ✓ Testar cataliticamente o sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $1,0$) em reação de transesterificação.
- ✓ Estudar temperaturas mais brandas para produção do biodiesel.
- ✓ Avaliar a reutilização do catalisador $x = 0,5$ e investigar o seu comportamento estrutural após cada reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJMAL, M.; MAQSOOD, A. Influence of zinc substitution on structural and electrical properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites. **Materials Science and Engineering** .v. 139, p. 164–170, 2007a.

AJMAL, M.; MAQSOOD, A. AC conductivity, density related and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ferrites with the variation of zinc concentration. **Materials Letters**. v. 62, p. 2077–2080, 2007b.

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**, v. 38, p. 2225–2231, 2012.

ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M.; LULA, R. P. T.; KIMINAMI, R. H. G. A.; VIEIRA, L. G. F.; JESUS, A. A. Preparation of ferrite nickel catalysts by combustion reaction. **Journal of Materials Science**, v. 2, p. 25, 2005.

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 do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de Biodiesel** Janeiro de 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: Agosto. 2015.

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

ARANDA, D. A. G.; GONÇALVES, J. A.; PERES, J. S.; RAMOS, A. L. D.; MELO JR, C. A. R. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDINA, I. A.; MAHLIAA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070–2093, 2012.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**. Oxford University-USA. Tradução Brasileira. USP- Sao Paulo. 2002

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.

BALDISSERA, M. R.; SILVA, M. R. A.; SILVEIRA, C. A.; LIMA, R. M.; MAIA, S. A.; SILVA, M. R.; SOARES, D. A. W.; GIMENES, R. Síntese e caracterização de

ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas; **Cerâmica**, v.60 no.353, 2014.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 255-262, 2008.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 124-127, 2015.

BENRABAA, B.; LÖFBERG, A.; CABALLERO, J. G.; RICHARD, E. B.; RUBBENS, A.; VANNIER, R. N.; BOUKHLOUF, H.; BARAMA, A. Sol-gel synthesis and characterization of silica supported nickel ferrite catalysts for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 58, p. 127-131, 2015.

BP; ENERGY OUTLOOK 2030; 2013.

BERCOFF, P. G.; BERTORELLO, H. R. Localized canting effect in Zn-substituted Ni ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 213, p. 56-62, 2000.

BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G. **Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions**. Princeton University Press, N. J., 1984.

CAHN, R. W.; HAASEN, P. **Physical metallurgy**. North-Holland: Physics Publishing, 1983.

CAIXETA, G; **Estudo de cenário de produção de biodiesel**; Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2009.

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

COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel. Revista **Evidência, Joaçaba**, v. 9, n. 1-2, p. 7-16, 2009.

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

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Nanosize Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄ powders prepared by combustion synthesis, sintering and characterization. **Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials**, v. 14, p. 57-64, 2002b.

COSTA, A. C. F. M.; TORTELLA, E.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A. Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by combustion reaction. **Materials Science Fórum**, v. 416-18, p. 699-704, 2003.

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 4, p. 375-392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais**. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012b, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2nd. New Jersey: Wiley, 2009.

CHATTERJEE, A.; DAS, D.; PRADHAN, S. K.; CHAKRAVORTY, D. Synthesis of Nanocrystalline nickel–zinc ferrite by the sol–gel method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 127, p. 214–218, 1993.

DANTAS, J. **Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel**. 2012. 127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande - Paraíba.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters. **Materials Research**. v. 16(3), p. 625-627, 2013.

DANTAS, J.; SILVA, F. N.; PEREIRA, K. R. O.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the Processing Conditions in the Transesterification for Biodiesel Production using the Nanomagnetic Catalyst $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$. **Materials Science Forum**, v. 820, p 113-118, 2015.

DELIGÖZ, H.; BAYKAL, A.; TOPRAK, M. S.; TANRIVERDI, E. E.; DURMUS, Z.; SÖZERI, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0.0, 0.2$) nanoparticles, **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 646–654, 2013.

DERMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. **International Journal of Green Energy**, London, v. 4, n. 8, p. 15-26, 2007.

DING, C.; YIN, W.; CAO, L.; ZENG, Y. Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 23, p. 50-57, 2014.

DZUNUZOVIC, A. S.; ILIC, N. I.; PETROVIC, M. M. V.; BOBIC, J. D.; STOJADINOVIC, B.; MITROVIC, Z. D.; STOJANOVIC, B. D. Structure and properties of Ni-Zn ferrite obtained by auto-combustion method; **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 374, p. 245-251, 2015.

EBRAHIMI, S. A.; MASOUDPANAH, S. M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel auto-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 357, p. 77-81, 2014.

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

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

FEITOZA, N. C.; GONÇALVES, T. D.; MESQUITA, J. J.; MENEGUCCI, J. S.; SANTOS, M. K. M. S.; CHAKER, J. A.; CUNHA, R. B.; MEDEIROS, A. M. M.; RUBIM, J. C.; SOUSA, M. H. Fabrication of glycine-functionalized maghemite nanoparticles for magnetic removal of copper from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 153-160, 2014.

FIGUEIREDO J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa. Fundação Calouste Gulbenkian, p. 350, 1989.

GAN, S.; KIAT, N. H.; WENG, O. C.; OSMAN, M. N.; FARHAN, I. M. A. Ferric sulfate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource technology**, Essex, v. 101, n. 10, p. 73738-7343, 2010.

GAO, P.; HUA, X.; DEGIRMENCI, V.; ROONEY, D.; KHRAISHEH, M.; POLLARD, R.; BOWMAN, R. M. REBROV, E. V. Structural and magnetic properties of $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,0; 0,5$ e $1,0$) nanopowders prepared by sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 348, p. 44-50, 2013.

GASIOROWICZ, S. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 2ª Ed., 1979.

GERPEN, J. Van. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 86, n. 2, p. 1097-1107, 2005.

GOMIDE, G. S. **Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn**. 2013. Dissertação (Mestrado em Física de Matéria Condensada). Instituto de Física. Universidade de Brasília - UnB. Brasília.

GORTER, E. W. Saturation magnetization and crystal chemistry of ferromagnetic oxides. **Philips Research Report**, v. 9, p. 295-320, 1954.

GROSS, A. F.; MICHAEL R. D.; KRISTEN C. B.; ERIK K. R.; SARAH H. T. Controlling magnetic coupling between cobalt nanoparticles through nanoscale

confinement in hexagonal mesoporous silica, **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 5475-5482, 2003.

HAJARPOUR, S.; RAOUF, A. H.; GHEISARI, KH. Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium–zinc soft ferrites synthesized by glycine–nitrate combustion process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 363, p. 21-25, 2014.

HEMEDA, O. M.; MOSTAFA, N. Y.; ELKADER, O. H.; AHMED, M. A. Solubility limits in Mn–Mg ferrites system under hydrothermal conditions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 39-46, 2014.

HERMES, N. A.; CORSETTI, A.; LANSARIN, M. A. Comparative study on the photocatalytic oxidation of glycerol using ZnO and TiO₂. **Chemistry Letters**, v. 43, p. 143 – 145, 2014.

HERRERA, S; **Análise da governança global da sustentabilidade dos biocombustíveis e proposta para o etanol brasileiro**. 2014. 205p. Tese (Doutorado em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro.

HOSSAIN, A. K. M. A.; MAHMUD, S. T.; SEKI, M.; KAWAI, T.; TABATA, H. Structural, electrical transport, and magnetic properties of Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 312, p. 210–219, 2007.

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.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A. New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture. **Combustion and Flame**, 40, 1981.

JIMENEZ-MORALES, J.; MAIRELES, P. T.; OLIVEIRA, P. P.; RODRIGUEZ, E. C.; HUDSON, M. J. Zirconium doped MCM-41 supported WO₃ solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 379, n. 5, p. 61-68. 2010.

KARIMI, Z.; MOHAMMADIFAR, Y.; SHOKROLLAHI, H.; YOUSEFI, G. H.; KARIMI, L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 361, p. 150-156, 2014.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARUJU, N.; CHARY, K. V. R. Esterification of alcohol with acetic acid over zeolites HB, HY and HZSM5. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 299, n. 1, p. 185-192, 2006.

KOEKKOEK, A. J. J.; VEEN, J. A. B. V.; GERRTISEN, P. B.; GILTAY, P.; MAGUSIN, P. C. M. M.; HENSEN, E. J. M. Brønsted acity of Al/SBA-15. **Microporus and Mesoporus Materials**, v.151, p.34-43, 2012.

KORICHI, S.; ELIAS, A.; MEFTI, A.; BENSMAILI, A. The effect of microwave irradiation and conventional acid activation on the textural properties of smectite: Comparative study. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 76-83, 2012.

KUMAR, E. R.; JAYAPRAKASH, R., SEEHRA, M. S.; PRAKASH, T.; KUMAR, S. Effect of α -Fe₂O₃ phase on structural, magnetic and dielectric properties of Mn-Zn ferrites nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, p. 943-949, 2013.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray Diffraction Procedures**, Wiley, New York, EUA, p. 491, 1962.

LI, L.; WANG, R.; XIAO QIANG, T.; LONG, P. Structure and static magnetic properties of Ti-substituted NiZnCo ferrite thin films synthesized by the sol-gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 306-308, 2014.

LIU, Y.; ZHANG, P.; FAN, M.; JIANG, P. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄/CaO. **Fuel**, v. 164, p. 314–321, 2016.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. New York: Chapman and Hall, 2nd ed. 1984.

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

MARTINS, C.; ANDRADE, P. P. Produção de biodiesel no brasil: Estratégia de sustentabilidade social, econômica e ambiental; **International Journal; Sustainable Business**; ISSN 1807-5908, 2014.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 32, n. 9, p. 892-895, 2008.

MEDEIROS, J. F.; SOUZA, G. K.; PEREIRA, N. C.; GOMES, S. M. C.; LIMA, O. C. M. Análise da produção de biodiesel de óleo de soja e purificação por centrifugação; **Biochemistry and Biotechnology Reports** - ISSN 2316-5200, v. 2, n. 3, p. 142-145, 2013.

MAHMOUD, M. H.; ELSHAHAWY, A. M.; MAKHLOUF, S. A.; HAMDEH, H. H. Mossbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V. 343, P. 21-26, 2013.

MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**, John Wiley & Sons, 1996.

MELO, R. S.; SILVA, F. C.; MOURA, K. R. M.; MENEZES, A. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesized using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109–115, 2015.

MOLAZEMI, M.; SHOKROLLAHI, H.; HASHEMI, B. The investigation of the compression and tension behavior of the cobalt ferrite magneto rheological fluids synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 346, p. 107-112, 2013.

MOZAFFARI, M.; AMIGHIAN, J.; DARSHESH DAR, E. Magnetic and structural studies of nickel-substituted cobalt ferrite nanoparticles, synthesized by the sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 350, p. 19 – 22, 2014.

MOUALLEM-BAHOUT, M.; BERTRAND, S.; PEÑA, O. Synthesis and characterization of $Zn_{1-x}Ni_xFe_2O_4$ spinels prepared by a citrate precursor. **Journal of solid-state chemistry**, v. 178-258, p. 1080-1086, 2005.

NAVROTSKY, A.; KLEPA, O. J. Thermodynamics of formation of simple spinels. **Journal Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 30, p. 479, 1968.

OTHAMAN, Z.; SAMAVATI, A.; DOUST, F. Y. Structural and magnetic properties of Co–Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1058, p. 136-141, 2014.

PANDEY, B.; LITTERST, F. J.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 385, p. 412-417, 2015.

PATIL, R. S.; KOKATE, M. R.; SHINDE, D. V.; KOLEKAR, S. S.; HAN, S. H. Synthesis and enhancement of photocatalytic activities of ZnO by silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 122, p. 113 – 117, 2014.

PEREIRA, K. R. O.; DANTAS, J.; DUTRA, R. DE C. L.; DINIZ, M. F.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F.M. Synthesis of the Magnetic Nanoferrites of Spinel Type and Use in Esterification Reaction for Biodiesel Obtaining. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 125-130, 2015.

PETROVIC, M. V.; BOBIC, J.; URSIC, H.; BANYS, J.; STOJANOVIC, B. The electrical properties of chemically obtained barium titanate improved by attrition milling. **Ceramics International**, v. 38, p. 5347–5354, 2012.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY 1995.

REZLESCU, N.; REZLESCU, E.; POPA, P. D.; DOROFTEI, C.; IGNAT, M. Scandium substituted nickel–cobalt ferrite nanoparticles for catalyst applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.158–159, p. 70–75, 2014.

REZENDE, S. M. **A física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.

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

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 suportados por TiO_2** . Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos p.134, 2001.

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids. Principles, methodology and applications**. New York, 1999.

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

SANTOS, P. T. A.; COSTA, A. C. F. M.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ Samples by Combustion Reaction and Evaluation of Performance in Reaction Water Gas Shift Reaction - WGS. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1290-1295, 2012.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Practise**, McGraw Hill, 1980

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

SING, K. S. W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem**. v. 57, p. 603–619, 1985.

SILVA, A. S.; DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanoferrites subjected to the esterification reaction. **Materials science forum** v. 775-776, p. 421-426, 2014.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials, Fundamentals and Applications**, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2011.

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

SUTKA, A.; STRIKIS, G.; MEZINSKIS, G.; LUSIS, A.; ZAVICKIS, J.; KLEPERIS, J.; JAKOVLEVS, D. Properties of Ni–Zn ferrite thin films deposited using spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, v. 526, p. 65–69, 2012.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**, John Wiley, New York, p. 233, 1959.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, vol. 314, p. 148-159, 2006.

SRIVASTAVA, M.; OJHA, A. K.; CHAUBEY, S.; SHARMA, P. K.; PANDEY, A. C. Influence of pH on structural morphology and magnetic properties of ordered phase cobalt doped lithium ferrites nanoparticles synthesized by sol-gel method, **Material Science and Engineering B Solid-State Mater. Adv. Technol.** v. 175, p. 14–21, 2010.

VAN SANTEN, R. A.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Chemical Kinetics and Catalysis**, Plenum Press, New York, 1995.

VASCONCELOS, E. V.; DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; PEREIRA, K. R. O.; COSTA, A. C. F. M. Uso de Nanopartícula Magnética como Catalisador para Obtenção de Biodiesel. IV EXPO PEP Exposição de Trabalhos de Pesquisa, de Extensão e de Grupos PET. 07 e 08 de novembro de 2014 | SESC - Campina Grande, PB.

VÉRAS, G.; BRITO, A. N. B.; SILVA, A. C.; SILVA, P.; COSTA, G. B.; FÉLIX, L. C. N.; FERNANDES, D. D. S.; FONTES, M. M. Classificação de biodiesel na região do visível. **Química Nova**, v. 35, p. 315, 2013.

VELINOV, N.; KOLEVA, K.; TSONCHEVA, T.; MANOVA, E.; PANEVA, D.; TENCHEV, K.; KUNEV, B.; MITOV, I. Nanosized $\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite as catalyst for methanol decomposition: Effect of preparation procedure. **Catalysis Communications**, v. 32, p. 41–46, 2013.

VIEIRA, D. A.; DINIZ, V. C. S.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Study of the reproducibility of Ni-Zn nanoferrite obtained by combustion reaction. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 415-420, 2014.

VIEIRA, S. S. **Produção de Biodiesel via Esterificação de Ácidos Graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 2011. 117p.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Programa de Pós-graduação em Agroquímica, Universidade de Lavras. Lavras- Minas Gerais.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production process. **Fuel**. London, v. 89, p. 1-9, 2010.

XIA, A.; ZUO, C.; CHEN, L.; JIN, C. Hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite: Hydrothermal synthesis and their sintering properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 332, p. 186-191, 2013.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous $\text{CaO-MoO}_3\text{-SBA-15}$ catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34–42, 2014.

XUE, B.; LUO, J.; ZHANG, F.; FANG, Z. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst. **Energy**, v. 68, p. 584-591, 2014.

XU, Y.; LIANG, Y.; JIANG, L.; WU, H.; ZHAO, H.; XUE, D. Preparation and magnetic properties of ZnFe_2O_4 nanotubes. **Journal of Nanomaterials**, ID: 525967, doi:10.1155/2011/525967.

WANG, Z.; XIE, Y.; WANG P.; MA Y.; JIN, S.; LIU X. Microwave anneal effect on magnetic properties of $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323 p. 3121–3125, 2011.

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.

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

ZHANG, P.; HAN, Q.; FAN, M.; JIANG, P. Magnetic solid base catalyst $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance; **Applied Surface Science**, v. 317, p. 1125–1130, 2014.

ZHONG, Y.; ZHONGWEN, L. A. N.; SHENGMING, C. Microstructure and magnetic properties of Ni substituted high density MnZn ferrites, **Rare Metals** v. 25, p. 584-587, 2006.

APÊNDICE I

A Estequiometria da estrutura cerâmica de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x=0; 0,3; 0,5; 0,7$ mols de Zn^{2+})

- ✓ Para síntese de catalisadores heterogêneos, o autor irá trabalhar com a estrutura de material cerâmico seguinte: $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, na qual o x será a quantidade da concentração dessas substâncias que estão envolvidas na estrutura. Nesta síntese serão utilizados os seguintes reagentes ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e a $CO(NH_2)_2$) com intuito de produzir pós. Ilustra a tabela abaixo:

Nome de Reagentes	Fórmula Química	Massa Molar(g/mol)
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,795
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,488
Nitrato de Ferro Nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00
Ureia	$[CO(NH_2)_2]$	60,0553

- ✓ Para determinar a quantidade em moles da ureia, usou-se de forma aleatória a composição de $x=0,5$, resultando na ferrita com a seguinte fórmula $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

$$\begin{aligned}
 &0,5 [Ni (NO_3)_2] + 0,5 [Zn (NO_3)_2] + 2 [Fe(NO_3)_3] + n (+ 6) \\
 &0,5 [(- 10)] + 0,5 [(- 10)] + 2 [(- 15)] + n (+ 6) = 0 \\
 &\quad - 40 = - n (+ 6) \\
 &\quad n = 40/6 \\
 &\quad n = 6,667 \text{ mol de uréia}
 \end{aligned}$$

- ✓ Assim sendo, calcular-se-á as quantidades de massas dos reagentes que intervirão na síntese, pois já se conhece as massas molares e as quantidades molares destes.

I. Para $x=0$, tem-se NiFe_2O_4 . Portanto aqui só vai se trabalhar com três reagentes, segundo a tabela.

Reagentes	Cálculos	RT	RU
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 1 \text{ mol} \times 290,795 \text{ g/mol}$	290,795	29,0795
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 2 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol}$	808,00	80,8000
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$m = n \times M_m = 6,667 \text{ mol} \times 60,0553 \text{ g/mol}$	400,389	40,0389
Total		1499,184	149,9184

II, Para $x=0,3$, tem-se $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, vai se trabalhar com todos os reagentes na composição estabelecida, segundo a tabela,

Reagentes	Cálculos	RT	RU
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 0,7 \text{ mol} \times 290,795 \text{ g/mol}$	203,557	20,3557
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 0,3 \text{ mol} \times 297,488 \text{ g/mol}$	89,246	8,9246
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 2 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol}$	808,00	80,8000
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$m = n \times M_m = 6,667 \text{ mol} \times 60,0553 \text{ g/mol}$	400,389	40,0389
Total		1493,192	149,3192

III, Para $x=0,5$, tem-se $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, vai se trabalhar com todos os reagentes na composição estabelecida, segundo a tabela,

Reagentes	Cálculos	RT	RU
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 0,5 \text{ mol} \times 290,795 \text{ g/mol}$	145,398	14,5398
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 0,5 \text{ mol} \times 297,488 \text{ g/mol}$	148,744	14,8744
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$m = n \times M_m = 2 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol}$	808,000	80,8000
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$m = n \times M_m = 6,667 \text{ mol} \times 60,0553 \text{ g/mol}$	400,389	40,0389
Total		1502,531	150,2531

IV, Para $x=0,7$, tem-se $Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe_2O_4$, vai se trabalhar com todos os reagentes na composição estabelecida, segundo a tabela,

Reagentes	Cálculo	RT	RU
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$m = n \times Mm = 0,3 \text{ mol} \times 290,795 \text{ g/mol}$	87,239	8,7239
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$m = n \times Mm = 0,7 \text{ mol} \times 297,488 \text{ g/mol}$	208,242	20,8242
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$m = n \times Mm = 2 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol}$	808,000	80,8000
$(NH_2)_2CO$	$m = n \times Mm = 6,667 \text{ mol} \times 60,0553 \text{ g/mol}$	400,389	40,0389
Total		1503,870	150,3870

V, Para $x=1$, tem-se $ZnFe_2O_4$, vai se trabalhar apenas com três reagentes na composição estabelecida, segundo a tabela,

Reagentes	Cálculos	RT	RU
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$m = n \times Mm = 1 \text{ mol} \times 297,488 \text{ g/mol}$	297,488	29,7488
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$m = n \times Mm = 2 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol}$	808,000	80,8000
$(NH_2)_2CO$	$m = n \times Mm = 6,667 \text{ mol} \times 60,0553 \text{ g/mol}$	400,389	40,0389
Total		1505,877	150,5877

RT = Reagente Total

RU = Reagente Utilizada (10%)

Material a usar para síntese de $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$

Síntese	Reagentes	RU (g)
I	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	29,0795
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	80,8000
	$(NH_2)_2CO$	40,0389
II	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20,3557
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8,9246
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	80,8000
	$(NH_2)_2CO$	40,0389
III	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	14,5398
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	14,8744
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	80,8000
	$(NH_2)_2CO$	40,0389
IV	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	8,7239
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20,8242
	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	80,8000
	$(NH_2)_2CO$	40,0389

RU = Reagente utilizada (10%)

APÊNDICE II

- ✓ Para se determinar as densidades dos sistemas com ($x = 0,3; 0,5$ e $0,7$ mols Zn^{2+}) utilizou-se a seguinte relação:

$$D_t \text{ Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4 = (1-x) D_t (\text{NiFe}_2\text{O}_4) + x D_t (\text{ZnFe}_2\text{O}_4)$$

- ✓ Conhecendo as densidades de $\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 5,373 \text{ g/cm}^3$ da ficha cristalográfica padrão (JCPDF 86-2267), e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 = 5,325 \text{ g/cm}^3$ da ficha cristalográfica padrão, foram calculadas as densidades:

- ✓ Para: **$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

$$D_t (\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4) = (0,7 \times 5,373 \text{ g/cm}^3) + (0,3 \times 5,325 \text{ g/cm}^3) = 5,359 \text{ g/cm}^3$$

- ✓ Para: **$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

$$D_t (\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4) = (0,5 \times 5,373 \text{ g/cm}^3) + (0,5 \times 5,325 \text{ g/cm}^3) = 5,349 \text{ g/cm}^3$$

- ✓ Para: **$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$**

$$D_t (\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4) = (0,3 \times 5,373 \text{ g/cm}^3) + (0,7 \times 5,325 \text{ g/cm}^3) = 5,339 \text{ g/cm}^3$$

- ✓ Depois de se conhecer as densidades calculou-se os respectivos parâmetros de rede, utilizando a fórmula de Smit e Wijn:

$$\rho_x = \frac{8M}{NA \times a^3}$$

- ✓ Para (**$\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 5,373 \text{ g/cm}^3$** , $M = 234,39 \text{ g/mol}$, $Na = 6,022 \times 10^{23}$ moléculas)

$$a^3 = 8 \times 234,39 / 5,373 \times 6,022 \times 10^{23} = 57,9525 \times 10^{23} \text{ cm}^3$$

$$a = (57,9525 \times 10^{23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 83,37 \times 10^{-9} \text{ cm} \times 10 \text{ \AA} / 1 \text{ cm} = 8,337 \text{ \AA}$$

- ✓ Para (**$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4 = 5,359 \text{ g/cm}^3$** , $M = 236,397 \text{ g/mol}$, $Na = 6,022 \times 10^{23}$ moléculas)

$$a^3 = 8 \times 236,397 / 5,359 \times 6,022 \times 10^{23} = 58,6013 \times 10^{23} \text{ cm}^3$$

$$a = (58,6013 \times 10^{23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 83,68 \times 10^{-9} \text{ cm} \times 10 \text{ \AA}/1 \text{ cm} = 8,368 \text{ \AA}$$

- ✓ Para (**Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄** = 5,349 g/cm³, M = 237,735 g/mol, Na = 6,022 * 10²³ moléculas)

$$a^3 = 8 \times 237,735 / 5,349 \times 6,022 \times 10^{23} = 59,0431 \times 10^{23} \text{ cm}^3$$

$$a = (59,0431 \times 10^{23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 83,89 \times 10^{-9} \text{ cm} \times 10 \text{ \AA}/1 \text{ cm} = 8,389 \text{ \AA}$$

- ✓ Para (**Ni_{0,3}Zn_{0,7}Fe₂O₄** = 5,339 g/cm³, M = 239,073 g/mol, Na = 6,022 * 10²³ moléculas)

$$a^3 = 8 \times 239,073 / 5,339 \times 6,022 \times 10^{23} = 59,4867 \times 10^{23} \text{ cm}^3$$

$$a = (59,4867 \times 10^{23} \text{ cm}^3)^{1/3} = 84,10 \times 10^{-9} \text{ cm} \times 10 \text{ \AA}/1 \text{ cm} = 8,410 \text{ \AA}$$

- ✓ Para (**ZnFe₂O₄** = 5,325 g/cm³, M = 241,07 g/mol, Na = 6,022 * 10²³ moléculas)

$$a^3 = 8 \times 241,07 / 5,325 \times 6,022 \times 10^{23} = 8,441 \text{ \AA}$$

ANEXO I

Representação dos tipos de isotérmicas de Brunauer

