

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

Joelda Dantas

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E REUSO DO CATALISADOR
NANOMAGNÉTICO $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Campina Grande - PB

2016

Joelda Dantas

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E REUSO DO CATALISADOR
NANOMAGNÉTICO $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito final à obtenção do título de **Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais**.

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

Campina Grande - PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

D192a Dantas, Joelda.
Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel / Joelda Dantas. – Campina Grande, 2016.
190 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".
Referências.

1. Reação de Combustão. 2. Nanocatalisadores. 3. Magnetismo.
4. Biodiesel. 5. Reutilização. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo.
II. Título.

CDU 544.47(043)

CURRÍCULO VITAE

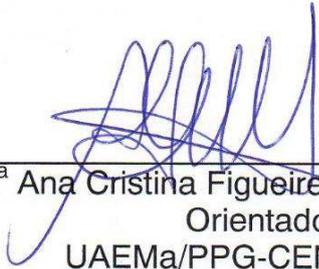
- ✓ Engenheira de Materiais pela UFCG (2008);
- ✓ Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012);
- ✓ Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela FIAA (2016)

JOELDA DANTAS

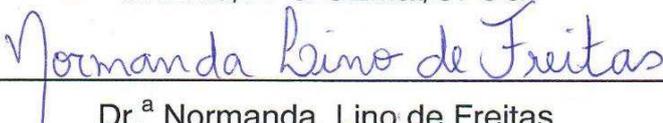
**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E REUSO DO CATALISADOR
NANOMAGNÉTICO $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

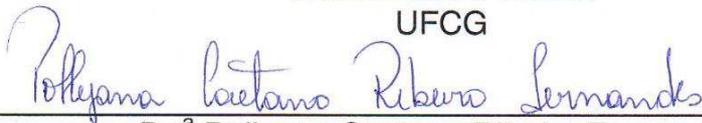
Aprovado em: 29/08/2016



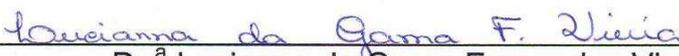
Dr.^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Orientadora
UAEMa/PPG-CEMat/UFCG



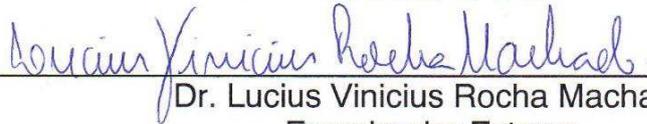
Dr.^a Normanda Lino de Freitas
Examinadora Interna
UFCG



Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
Examinadora Externa
DEER/UFPB



Dr.^a Lucianna da Gama Fernandes Vieira,
Examinadora Externa
UAEMa/UFCG



Dr. Lucius Vinicius Rocha Machado
Examinador Externo
DEE/IFMA

Dedicatória

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

AGRADECIMENTOS

*...Da mesma forma, nenhum atleta é coroado como vencedor, se não competir de acordo com o regulamento. E para cumprir esse propósito, de lutar legitimamente, eu me esforcei arduamente, lutando conforme o Seu poder que operou eficazmente em mim. Não relaxando em meu trabalho, para não me igualar àqueles que porventura não acreditaram e desejaram não o ver realizado.
(Parafraseando II Tm 2:5, Cl 1:29 e Pv 18:9).*

Dizem que na carreira acadêmica, o Doutorado (como é chamado no Brasil) ou PhD (como é chamado nos EUA), é o grau máximo que podemos alcançar. Pois bem, olha eu aqui (risos). Porém, para chegar aqui, não foi somente uma longa jornada, incontáveis desafios e contra-tempos enfrentei. Mas o que realmente fez a diferença, não foi o enfrentamento, foi a forma de enfrentar, sempre no reconhecimento das minhas limitações e incapacidades, mas também sempre na certeza de quem Deus é. Ele é o grande Eu Sou...

Foram de fato acirradas batalhas, porque além da luta pessoal para aprender, precisei apelar pela oportunidade de continuar na minha formação, tendo que provar para muitas pessoas, para o Colegiado de Curso e até para Banca Superior de Ensino, que apesar dos resultados negativos no meu currículo, aquilo não refletia negligência às minhas obrigações como aluna. Contudo, dou graças, porque dentro das batalhas, não somente na vida acadêmica, mas em todas as áreas, a Paz que Deus oferece, sempre foi o Juíz em meu coração e a Sua Palavra habitou ricamente em minha alma.

É isto que me impulsiona a lutar digna e legitimamente, na força que o Senhor me deu, enraizada e edificada Nele, firmada na fé, como fui ensinada, transbordando de gratidão. E assim viverei todos os meus dias atuais e vindouros. Obrigada meu amado Senhor, pelo êxito alcançado, te amo com todas as minhas forças e de todo o meu coração.

Independente das profissões que temos, do ambiente do qual fazemos parte, todos temos um alvo e corremos atrás dele diariamente. E nessa corrida, a família é o alicerce bem fundamentado para nos condicionar sempre avante, por isso, agradeço aos meus amados pais José Dantas e Maria Neta Dantas, meus irmãos Joelson, Janaina, Jéssica e Serys e aos meus sobrinhos Asaph, Allycia e Hadassa. Vocês são minha motivação maior para vencer, e sei que a minha vitória é a de vocês também.

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

À minha Igreja (ICNV), pelo alimento espiritual que tenho recebido, fazendo com que minha Fé seja inabalável e sempre crescente. Tenho estado plenamente satisfeita na membresia de uma Igreja que trabalha com excelência para o único Deus que possui os atributos da Onipotência, Onipresença e Onisciência.

À minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, que não somente me orientou nesta empreitada, como também a realizou juntamente comigo, de forma aliada. Aqui registro minha admiração e gratidão a senhora. Obrigada pela oportunidade e confiança.

A todos os meus colegas e amigos do LabSMaC, na pessoa de Verônica Diniz, Benjamim Mapossa, Alex Cavalcante, Pascally Guerra, Dagoberto Araújo, e citando estes, incluo os demais, meus sinceros agradecimentos pela ajuda, companheirismo e momentos de descontração. Em especial à pesquisadora Dr^ª Elvia Leal pelas valiosas e competentes contribuições no desenvolver do meu trabalho.

Aos digníssimos membros da Banca examinadora, Prof^ª. Dr^ª. Normanda Lino de Freitas, Prof^ª. Dr^ª. Lucianna da Gama Fernandes Vieira, Prof^ª. Dr^ª. Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes e o Prof. Dr. Lucius Vinicius Rocha Machado, pela preciosa contribuição no aperfeiçoamento do meu trabalho.

À Capes pelo financiamento da bolsa concedida.

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

RESUMO

Mundialmente, muita atenção tem sido focada na utilização da biomassa vegetal para a produção dos chamados “materiais de engenharia”. Dentre a variedade de produtos, o biodiesel ocupa uma posição de destaque, não só em termos de quantidade produzida no mundo, mas também devido suas características relacionadas a energia limpa, porque reúne características singulares como renovabilidade, biodegradabilidade e benefício ambiental. Muitas pesquisas são realizadas para produzir materiais avançados que incrementem o processo de produção do biodiesel, por exemplo, catalisadores que exibam conjuntamente alta atividade, seletividade, resistência, filtrabilidade, regenerabilidade para reutilização, e, por conseguinte, minimizem os custos globais de obtenção do biodiesel. Este trabalho se propõe a sintetizar por reação de combustão, em escala piloto, nanocatalisadores magnéticos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e avaliar seu desempenho em reações de (trans)esterificação para obtenção de biodiesel. Os nanocatalisadores foram sintetizados em diferentes recipientes com capacidade de produção de 10, 100 e 200 g/produto por batelada. Durante as sínteses foram aferidos a temperatura de combustão e o tempo de chama das reações, e os produtos das reações foram caracterizados por DRX, EDX, FTIR, BET, MEV, MET, TG, DG, DE, TPD e medidas magnéticas. Os testes catalíticos de bancada foram conduzidos em temperaturas de 160 e 180 °C, com razões molares óleo/álcool de 1:9, 1:12 e 1:15, utilizando 4, 2 e 3% de nanocatalisador, durante 2 e 1 h. Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa, viscosidade cinemática, densidade, índice de acidez e iodo. As análises dos resultados revelaram que os três nanocatalisadores apresentaram a formação da fase majoritária da ferrita Ni-Zn e discretos traços de fases segregadas de ZnO e Fe_2O_3 , quantificadas mediante refinamento por Rietveld. As composições químicas dos óxidos presentes foram de acordo com a estequiometria prevista, apresentaram bandas características do tipo espinélio inverso e morfologias constituídas de aglomerados na forma de blocos irregulares. Os valores de área superficial entre 51 e 65 m^2/g , com classificação dos poros na faixa mesoporosa. Apresentaram característica de material magnético mole, com valores de magnetização de saturação de aproximadamente 20 a 37 emu/g, ótima estabilidade térmica e presença de sítios ácidos. Os três nanocatalisadores foram ativos para as reações de transesterificação e esterificação do óleo de soja, com especial destaque para as reações de esterificação, cujos valores de conversão em biodiesel variaram de 96,7 a 98,59% para rota etílica e de 97,5 a 99,54% para a metílica, ambos acima do valor mínimo exigido por lei vigente. O nanocatalisador produzido na maior escala foi recuperado por meio de um campo magnético externo (ímã), e reutilizado três vezes sem que houvesse perda significativa da atividade catalítica, com conversão média em biodiesel de $98,95 \pm 0,44\%$. Portanto, dos resultados obtidos, valida-se a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, produzida com o diferencial da produção em escala piloto, como potencial nanocatalisador heterogêneo magnético e ambientalmente benéfico, para produção de biodiesel.

Palavras-chave: Reação de Combustão. Nanocatalisadores. Magnetismo. Biodiesel. Reutilização.

ABSTRACT

Worldwide, much attention has been focused on the use of biomass for the production of so-called "engineering materials". Among the variety of products, biodiesel occupies a prominent position, not only in terms of quantity produced worldwide, but also because of its features related to clean energy because combines unique features such as renewability, biodegradability and environmental benefit. Many researches are conducted to produce advanced materials that increase the biodiesel production process, for example, catalysts that exhibit jointly high activity, selectivity, strength, filterability, regeneratable for reuse, and therefore minimize overall costs of obtaining biodiesel. This work aims to synthesize by combustion reaction, in pilot scale, magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and evaluate their performance in esterification and transesterification reactions to obtain biodiesel. The nanocatalysts were synthesized in production scale with capacity of 10, 100 and 200 g/output per batch. During the synthesis were measured combustion temperature and time flame reactions, and the products of the reactions were characterized by XRD, EDX, FTIR, BET, SEM, TEM, TG, GD, ED, TPD and magnetic measurements. The bench catalytic tests were performed at temperatures of 160 to 180 °C with molar ratios of oil/ethanol of 1:9, 1:12, 1:15, using 4, 2, and 3% of nanocatalyst, during 2 and 1 h. The reaction products were characterized by gas chromatography, kinematic viscosity, density, and acid and iodine values. Analysis of the results revealed that the three nanocatalysts showed the formation of the major phase of the Ni-Zn ferrite and discrete traces of the segregated phases ZnO and Fe_2O_3 , quantified by Rietveld refinement. The chemical compositions of the present oxides were according to the stoichiometry expected, showed characteristic bands of the inverse spinel type and morphologies formed by agglomerates in the form of irregular blocks. The surface area values between 51 and 65 m^2/g , with the classification of pores in the mesoporous range. They showed characteristic of soft magnetic material, with saturation magnetization values of approximately 20 to 37 emu/g, excellent thermal stability and the presence of acid sites. The three nanocatalysts were active for esterification and transesterification reactions of the soybean oil, with special emphasis on the esterification reactions, whose biodiesel conversion values ranged from 96.7 to 98.59% to the ethyl route and from 97.5 to 99.54% to the methyl route, both above the minimum value required by the applicable law. The nanocatalyst produced in larger scale was recovered by means an external magnetic field (magnet), and reused three times without significant loss of the catalytic activity, with an average conversion into biodiesel of $98.95 \pm 0.44\%$. Therefore, among the obtained results, validates the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite with the differential of the pilot scale production, as potential heterogeneous magnetic nanocatalyst, and environmentally beneficial for biodiesel production.

Keywords: Combustion reaction. Nanocatalysts. Magnetism. Biodiesel. Reuse.

PUBLICAÇÕES

Dantas, J. Cerâmicas magnéticas e suas aplicações em processos químicos com ênfase no biodiesel. In: **PETRO - Uma Abordagem Multidisciplinar**. Ed. Interciência, Cap. 22, p. 519-548, 2016. (*In press*).

Dantas, J. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Revista Matéria**. ISSN 1517-7076. v. 21, n. 4, 2016. (*In press*).

Dantas, J. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for Biodiesel production. **Fuel**, (Submetido), 2016.

Dantas, J. Biodiesel from Fatty Acids Found in Brazilian Native Cultures as Soybean and Cotton Using the Nanocatalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Materials Science Forum**, (Submetido), 2016.

Dantas, J. Cerâmicas Magnéticas: Uma Abordagem Comparativa e Quantitativa dos Principais Métodos de Síntese e Aplicações em Catálise para Biodiesel. In: **Livro Completo. (Para submissão: Editora Saraiva ou Editora UFCG)**. 2016.

Dantas, J. Investigação da Reprodutibilidade da Síntese por Reação de Combustão da Nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em Escala Piloto. (**Parte 1 da Tese para submissão**), 2016.

Dantas, J. Nanocatalisadores heterogêneos magnéticos de $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ produzidos em escala piloto pra produção de biodiesel: Utilização e Reuso. (**Parte 2 da Tese para submissão**), 2016.

Dantas, J. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. **Materials Research**, v. 16, n. 3, p. 625-627, 2013.

Dantas, J. of nanoferrites $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 705-711, 2014.

Dantas, J. Evaluation of the processing conditions in the transesterification for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 113-118, 2015.

Dantas, J. Evaluation of catalyst $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p.1302-1307, 2012.

Dantas, J. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 3, p. 174-179, 2012.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estimativa para matriz de transportes no mundo até 2030 (FGV, 2014).	25
Figura 2 – Previsão da produção de biodiesel no Brasil (bilhões de litros) (ANP, 2016; Oliveira, 2016 / Elaboração: Autoria própria, 2016).	35
Figura 3 – Participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel na região Nordeste (MME, 2016).	43
Figura 4 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2016)....	44
Figura 5 – Reação de transesterificação de um óleo vegetal (Autoria própria, 2014).....	49
Figura 6 – Fotografias da mistura para reação de biodiesel, envolvendo: (a) Catalisadores Homogêneos e (b) Catalisadores Heterogêneos (Autoria própria, 2015).....	58
Figura 7 – Curvas de histerese para as ferritas com comportamento duro, intermediário e mole (Dantas <i>et al.</i> , 2016b).	66
Figura 8 – Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio (Orlov <i>et al.</i> , 2011).	67
Figura 9 – Magnetização provocada por um ímã: (a) NPM's e (b) NPM's dispersas em água (Autoria própria, 2014).	70
Figura 10 – Fotografias do perfil de dois catalisadores heterogêneos na reação catalítica para produção de biodiesel: (a) $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e (b) ZrO_2 (Autoria própria, 2014).	72
Figura 11 – Recipientes utilizados nas sínteses por reação de combustão: (a) P01, (b) R01 e (c) R12 (Autoria própria, 2015).	79
Figura 12 – Fotografia do reator de aço inox para biodiesel (Dantas, 2012).....	91
Figura 13 – Separação magnética da amostra GM para reutilização (Autoria própria, 2016).	93
Figura 14 - Variação da temperatura em função do tempo de reação para os nanocatalisadores: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).....	95
Figura 15 - Difratoograma de raios X dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).	99
Figura 16 – Difratoograma de raios X dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM, obtidas por refinamento Rietveld (Autoria própria, 2016).	100
Figura 17 – Difratoograma de raios X do nanocatalisador calcinado de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (GM) (Autoria própria, 2015).	102
Figura 18 – Espectro na região do infravermelho para os nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).....	110
Figura 19 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Autoria própria, 2015).....	113
Figura 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 em triplicatas dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Autoria própria, 2015).....	117
Figura 21 - Distribuição granulométrica dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (PM, MM e GM) (Autoria própria, 2015).	119
Figura 22 – Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador PM: (a) 20 μm aumento de 500x e (b) 10 μm , aumento de 2000x (Autoria própria, 2015).	121
Figura 23 – Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador MM: (a) 20 μm e (b) 10 μm (Autoria própria, 2015).	121

Figura 24 – Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador GM: (a) 20 μm , e (b) 10 μm (Autoria própria, 2015).	122
Figura 25 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão para o nanocatalisador PM e (b) padrão de difração policristalino (Autoria própria, 2014).	123
Figura 26 – Curvas de histerese M x H dos nanocatalisadores PM, MM e GM.	125
Figura 27 – Curvas de histerese M x H dos nanocatalisadores PM, MM, GM e suas respectivas ampliações para determinação da M_r e do H_c (Autoria própria, 2016).....	126
Figura 28 – Resposta magnética das nanopartículas da amostra GM frente ao estímulo de um ímã.	129
Figura 29 – Curvas sobrepostas de TG/DTG dos nanocatalisadores PM, MM e GM (Autoria própria, 2015).	131
Figura 30 – Resultados dos testes catalíticos do nanocatalisador PM nas reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica (Autoria própria, 2015).....	136
Figura 31 – Resultados dos testes catalíticos para os nanocatalisadores PM, MM e GM na esterificação metílica e etílica (Autoria própria, 2015).....	140
Figura 32 – Resposta magnética das nanopartículas da amostra GM frente ao estímulo de um ímã.	146
Figura 33 – Resultados dos testes de reuso para a amostra GM, na esterificação metílica (Autoria própria, 2016).	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais exemplos de biocombustíveis produzidos no Brasil.....	29
Tabela 2 - Principais matérias-primas para biodiesel nas regiões brasileiras.	42
Tabela 3 - Especificações aplicáveis aos padrões de qualidade do biodiesel.	47
Tabela 4 - Reagentes utilizados para a obtenção dos nanocatalisadores.....	78
Tabela 5 - Capacidade dos recipientes, quantidade total de reagentes e porcentagem utilizada para a síntese por reação de combustão dos nanocatalisadores PM, MM e GM.	80
Tabela 6 - Condição reacional utilizada na transesterificação e esterificação do óleo de soja em presença de metanol e etanol.....	89
Tabela 7 - Condição reacional da esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de soja em presença de metanol e etanol.	89
Tabela 8 - Condição reacional utilizada na esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de soja em presença de metanol e etanol para os nanocatalisadores PM, MM e GM.	90
Tabela 9 - Parâmetros determinados durante as sínteses por reação de combustão para os nanocatalisadores.	96
Tabela 10 - Quantificação de fases presentes nas amostras PM, MM e GM, proveniente do Refinamento por Rietveld.	101
Tabela 11 - Cristalinidade e tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.	105
Tabela 12 - Densidade teórica, experimental e relativa dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM).	108
Tabela 13 - Percentuais de óxidos presentes teóricos e determinados por fluorescência de raios X (EDX) para NiO , ZnO e Fe_2O_3	111
Tabela 14 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM).	115
Tabela 15 - Diâmetros das partículas dos nanocatalisadores PM, MM e GM, de acordo com os índices de distribuição.	119
Tabela 16 - Parâmetros de histerese para dos nanocatalisadores PM, MM e GM.	127
Tabela 17 - Comportamento térmico dos nanocatalisadores PM, MM e GM sintetizados por reação de combustão.....	132
Tabela 18 - Tipo de acidez presente no nanocatalisador PM.....	135
Tabela 19 - Viscosidade, densidade, índice de acidez e de iodo, para o biodiesel catalisado por GM.....	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AEHC – Álcool Etílico Hidratado Combustível
AGM – *Alternating Gradient Magnetometry*
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANT – *Ambient Systems, Networks and Technologies*
APROBIO – Associação de Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM – *American Society of Testing and Materials*
BET – Brunauer, Emmett e Teller
BJH – Barrett, Joyner, and Halenda
BMP – *Bare Magnetic Particles*
BR – Brasil
BRT – *Bus Rapid Transit*
CEN – *Comité Européen de Normalisation*
CFC – Cúbico de Face Centrada
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP – Conferência das Partes
CTGÁS-ER – Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis
Cv – Capacidade volumétrica dos recipientes de combustão
Cp – Capacidade de produção dos recipientes
DEE – Departamento de Eletro-Eletrônica
DE – Densidade Experimental
DEER – Departamento de Engenharia de Energias Renováveis
DG – Distribuição Granulométrica
DIFFRAC.EVA – Banco de dados para análise de fases cristalinas
DIFFRAC.TOPAS – Plataforma utilizada para refinamento Rietveld
Dm – Diâmetro médio de partículas
DNA – *Deoxyribonucleic Acid*
DOE – *Department of Energy*
DOU – Diário Oficial da União
DRX – Difração de Raios X
DTG – Termogravimetria Derivada
EDX – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
EERE – *Energy Efficiency & Renewable Energy*

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN – Norma Europeia
EUA – Estados Unidos da América
FAME – *Fatty Acid Methyl Esters*
FAO – *Food and Agriculture Organization of United Nations*
FFA – *Free Fatty Acids*
FGV – Fundação Getúlio Vargas
FID – *Flame Ionization Detection*
FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de *Fourier*
GEE – Gases de Efeito Estufa
GM – Mistura do produto final do recipiente R12
GOF – *Goodness-of-fit*
Hc – Campo coercitivo
IAC – Instituto Agrônomo de Campinas
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICDD – *International Centre for Diffraction Data*
ICSD – *Inorganic Crystal Structure Data*
IEA – *International Energy Agency*
IFMA – Instituto Federal do Maranhão
IIE – Instituto Internacional de Economia
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*
ISS – Instituto de Saúde e Sustentabilidade
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LCM – Laboratório de Caracterização *de* Materiais
LGP – Laboratório de Processamento de Gás
MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MM – Mistura do produto final do recipiente R01
MMA – Ministério do Meio Ambiente
MME – Ministério de Minas e Energia
Mr – Magnetização remanescente
MS – *Magnetic Stirring*
Ms – Magnetização de saturação

NPM's – Nanopartículas Magnéticas
ONGs – Organizações Não Governamentais
ONU – Organizações das Nações Unidas
P01 – Recipiente pequeno utilizado na reação de combustão
PM – Mistura do produto final do recipiente P01
PNA – Plano Nacional de Agroenergia
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PROX – *Preferential Oxidation*
R01 – Recipiente médio utilizado na reação de combustão
R12 – Recipiente pequeno utilizado na reação de combustão
RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
RN – Rio Grande no Norte
Rp – Raio de poro
RPM – Rotações Por Minuto
SEIT – *Sustainable Energy Information Technology*
SIMP – Sistema de Informações de Movimentação de Produtos
SP – São Paulo
T – Temperatura
t – Tempo
Tc – Tamanho de cristalito
TG – Termogravimetria
TGA – *Thermogravimetric Analysis*
TPD – *Temperature Programmed Desorption*
Tr – Quantidade total volumétrica dos recipientes de combustão
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UATEC – Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento
UBRABIO – União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene
UE – União Europeia
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPB – Universidade Federal da Paraíba
US – *Ultrasonic*
USDA – *United States Department of Agriculture*
USP – Universidade de São Paulo
UV/HPLC – *Ultraviolet detector for High Performance Liquid Chromatography*
Vp – Volume de poro
WGSr – *Water-Gas Shift Reaction*
YIG – *Yttrium Iron Garnet*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Matriz Energética Mundial e os Biocombustíveis	23
2.1.1	<i>Um Breve Histórico Sobre a Regulamentação e a Ascensão do Biodiesel no Brasil</i>	31
2.2	Perfil Nacional das Matérias-Primas para Biodiesel	41
2.3	Principais Processos de Obtenção do Biodiesel	48
2.3.1	<i>Esterificação</i>	50
2.3.2	<i>Transesterificação</i>	51
2.3.3	<i>Esterificação versus Transesterificação</i>	52
2.3.4	<i>Catalisadores</i>	57
2.4	Nanoferritas: Obtenção e Influência do Magnetismo na Catálise para Biodiesel	61
2.4.1	<i>Obtenção</i>	61
2.4.2	<i>Magnetismo nos Nanocatalisadores Cerâmicos Tipo Espinélios</i>	66
2.4.3	<i>Influência do Magnetismo na Catálise</i>	68
3	MATERIAIS E MÉTODOS	78
3.1	ETAPA I: Síntese e Caracterização dos Nanocatalisadores	78
3.1.1	<i>Materiais</i>	78
3.1.2	<i>Metodologia</i>	79
3.1.2.1	<i>Síntese dos Nanocatalisadores</i>	79
3.1.2.2	<i>Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação</i>	81
3.1.3	<i>Caracterizações</i>	81
3.1.3.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	82
3.1.3.1.1	<i>Refinamento por Rietveld – TOPAS</i>	82
3.1.3.2	<i>Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)</i>	84
3.1.3.3	<i>Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	84
3.1.3.4	<i>Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	85
3.1.3.5	<i>Distribuição Granulométrica (DG)</i>	85
3.1.3.6	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	85
3.1.3.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	86
3.1.3.8	<i>Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i>	86
3.1.3.9	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	87
3.1.3.10	<i>Análise Térmica por Temperatura Programada de Dessorção (TPD)</i>	87
3.1.3.11	<i>Medidas Magnéticas (AGM)</i>	88
3.2	ETAPA II: Avaliação Catalítica dos Nanocatalisadores	88
3.2.1	<i>Materiais</i>	88
3.2.2	<i>Metodologia</i>	89
3.2.2.1	<i>Condições Reacionais</i>	89
3.2.2.2	<i>Testes Catalíticos</i>	90
3.2.2.3	<i>Cromatografia Gasosa</i>	92

3.2.2.4	<i>Caracterização do Biodiesel</i>	93
3.2.2.5	<i>Reutilização dos Catalisadores</i>	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1	Caracterizações dos Nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	94
4.1.1	<i>Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação (txT)</i>	94
4.1.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	98
4.1.3	<i>Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)</i>	106
4.1.4	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i>	109
4.1.5	<i>Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)</i>	111
4.1.6	<i>Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i>	112
4.1.7	<i>Distribuição Granulométrica (DG)</i>	118
4.1.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	120
4.1.9	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	123
4.1.10	<i>Medidas Magnéticas</i>	124
4.1.11	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	130
4.1.12	<i>Análise Térmica por Temperatura Programada de Dessorção (TPD)</i>	133
4.1.13	<i>Seleção do processo reacional catalítico</i>	136
4.1.14	<i>Caracterização do Biodiesel</i>	144
4.1.15	<i>Recuperação e Reutilização</i>	145
5	CONCLUSÕES	149
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	150
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151
	APÊNDICE A	177
	APÊNDICE B	179
	APÊNDICE C	181
	APÊNDICE D	182
	APÊNDICE E	186
	ANEXO I	187
	ANEXO II	190

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade e conseqüentemente das tecnologias, tornam questões ambientais preocupantes e proeminentes devido ao aumento da poluição e conseqüente degradação. São problemas complexos, que envolvem dificuldades efetivas e interesses de tudo quanto é ordem, a começar pelos econômicos, que, por sua vez, têm implicações sociais nacionais e internacionais. Tanto é, que o crescimento sustentável se tornou um tema fundamental da atualidade, como o demonstra, por exemplo, a realização da Rio+20, com a participação de representantes de mais de 100 países.

Não obstante, muitas das teses defendidas pelos ambientalistas, como o aquecimento global, são classificadas por especialistas no assunto como destituídas de fundamentos científicos. No entanto, não resta dúvida de que a quantidade excessiva de carbono, lançada por milhares de veículos, altera as condições atmosféricas locais. Desta maneira, a defesa do meio ambiente é uma necessidade vital, para a qual todos devem contribuir, de uma maneira ou de outra. De sorte que não devemos ser tolerantes com a queima de combustíveis altamente poluidores, que envenenam a atmosfera das cidades, especialmente das grandes metrópoles. Esta é uma questão crucial e de suma importância para a qualidade de vida da população em geral, o que deve ser um tema de interesse científico, tecnológico e ambiental, de adesão total por parte de toda sociedade.

Então, o caminho certo é evidentemente, a inclusão de políticas mais severas em combate à poluição ambiental e ecológica, com iniciativas de reduzir ao máximo a emissão destes gases poluentes, substituindo os motores movidos a petróleo, por outros movidos à energia renovável, obtida da biomassa, que vem sendo largamente estudada como fonte de energia alternativa, como é o caso do biodiesel, biocombustível que pode vir a solucionar vários problemas ambientais e energéticos.

Neste contexto, o Brasil reúne amplas possibilidades de exercer maior controle sobre o custo de produção de matéria-prima para indústria de biodiesel, pois dispõe de uma gama variada de oleaginosas, em função de diversidades edafoclimáticas (solo e clima) apropriadas. Entre as alternativas tem-se majoritariamente a produção de soja, onde conforme a *United States Department of Agriculture* (USDA), o Brasil responde pela condição de segundo maior produtor mundial e como o maior exportador global da oleaginosa. Além da soja, o algodão, a

mamona, a macaúba, o babaçu, o dendê, o buriti, o pinhão-manso, são, entre outras, alternativas econômica e tecnicamente viáveis para produção de biodiesel.

Na produção industrial de biodiesel faz-se necessário o uso de catalisadores homogêneos. Entretanto a remoção deste catalisador após reação é tecnicamente difícil e uma grande quantidade de água de rejeito é produzida. Daí o interesse em substituir estes catalisadores por catalisadores heterogêneos, uma vez que estes últimos são de procedimentos operacionais mais fáceis e reduzem significativamente a poluição ambiental. Os materiais cerâmicos representam importantes produtos comerciais para indústrias, que por sua vez tem se destacado, entre outros, para obtenção destes catalisadores.

Dentre os materiais cerâmicos, os óxidos metálicos ferrimagnéticos são uma importante classe de compostos e, entre eles as nanoferritas (óxidos magnéticos) são os materiais mais proeminentes em estudos voltados à catálise heterogênea, em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, excelentes propriedades eletromagnéticas, atividade catalítica e resistência à corrosão. Como exemplo, cita-se as nanoferritas mistas Ni-Zn e Ni-Cu-Zn, que reúnem características e propriedades potencialmente adequadas para catálise na produção de biodiesel (Dantas, 2012).

Além de todas estas características citadas, o uso de nanoferritas como catalisador possibilita a fácil separação do produto reacional por atração magnética, por intermédio da aplicação de um campo magnético (ímã), podendo ser regenerado e reutilizado várias vezes nas etapas de processos químicos como transesterificação e esterificação. A remoção das nanopartículas do catalisador em suspensão, do meio em que estão, por separação magnética, é relativamente rápida e de fácil operação, requerendo equipamentos simples. Associado a tais vantagens as nanoferritas são facilmente obtidas por métodos de processamento economicamente viáveis e com características nanoestruturais (monofásicas e com tamanho de cristalito em escala nanométrica), o que favorece a formação de nanopartículas com elevada área superficial, característica extremamente viável em catálise.

Estudos reportados por Dantas (2012), Dantas *et al.* (2012a), Dantas *et al.* (2012b), Barbosa *et al.* (2012), Silva *et al.* (2012a), Silva *et al.* (2012b), Dantas *et al.* (2014), Silva *et al.* (2014) e Dantas *et al.* (2015) relatam que vários sistemas de nanoferritas $(\text{NiCuZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{CuZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, $(\text{NiZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 ,

NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 e FeFe_2O_4 , sintetizados por reação de combustão, tem apresentado desempenhos favoráveis e promissores em reações de transesterificação e esterificação, com potencial aplicação na preparação de biodiesel.

Na tecnologia da síntese de nanoferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em escala de laboratório, os principais desafios já foram superados, que seriam o desenvolvimento de métodos de processamento que gerassem produtos com partículas nanométricas e conseqüentemente com elevada área de superfície. No entanto, quando se necessita destes materiais com características nanométricas para reprodução em escala piloto, e com características adequadas a diferentes aplicações tecnológicas, surge o maior desafio observado atualmente na tecnologia das nanocerâmicas, precisando desta maneira ser superado pelos engenheiros de materiais, a fim de garantir o desenvolvimento deste setor tecnológico. Isto não é fácil de ser obtido e vem exigindo muito esforço e dedicação dos pesquisadores para o desenvolvimento de tecnologias que superem este obstáculo e também que atendam a obtenção de produtos com reprodutibilidade e característica adequada para uma determinada aplicação tecnológica, como exemplo, a catálise.

Assim, a possibilidade da reprodutibilidade destes materiais em escala piloto, mediante a síntese por reação de combustão, vislumbra inúmeras aplicações tecnológicas, como a aplicação inovadora na produção de biodiesel. Esta tecnologia atualmente está sendo desenvolvida no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG, o qual possui competência e capacidade mediante a implantação da planta piloto para produção de nanoferritas, a exemplo, a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com 200 g/batelada do produto, e perspectiva de 60 kg/mês. Este é mais um ponto atrativo para a utilização inovadora deste produto em aplicações catalíticas voltadas para produção de biodiesel, além da característica magnética intrínseca, que reduz significativamente as etapas de recuperação do meio reacional em que está envolvido.

Isto corrobora ao relato de Evangelista *et al.* (2016) que embora a investigação sobre o uso de catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel ainda esteja em seus estágios iniciais, tem-se obtido alguns resultados interessantes, os autores ainda acrescentaram que no contexto da busca por novos catalisadores heterogêneos, é necessário o desenvolvimento dos que sejam mais eficientes, mais baratos, de mais fácil preparação e que sejam ambientalmente benignos para produção em larga escala. Logo, a nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ produzida neste

presente estudo, se enquadra perfeitamente neste cenário, porque o princípio do trabalho realizado foi justamente superar as desvantagens do uso de catalisador homogêneo, e ultrapassar com a propriedade magnética as vantagens dos heterogêneos, e assim possibilitar a redução de custos ambientais e financeiros da produção de biodiesel, e principalmente com produção em larga escala.

Ademais, o desenvolvimento de tecnologias que venham contribuir para acelerar o uso dos biocombustíveis (como o biodiesel) convergem para expressivos benefícios, uma vez que a produção e o uso destes, chega a ser nos dias atuais, até uma questão de sobrevivência, devido não colaborar com a poluição ambiental e ecológica, fato que desperta a preocupação mundial, em decorrência da poluição nas grandes cidades.

O Brasil, principalmente a região Nordeste, apresenta uma grande potencialidade para a produção de biocombustíveis. A utilização do biodiesel na matriz energética brasileira encontra acentuada possibilidade, pois para a sua fabricação, as plantas industriais têm ampla flexibilidade em termos de tamanho e de matérias primas empregadas (soja, algodão, pinhão manso, girassol, mamona, dendê ou palma, babaçu, amendoim, nabo forrageiro, entre outras), com pequena ou nenhuma necessidade de modificação, possibilitando que a produção deste combustível renovável se adapte às peculiaridades regionais do país e que se implante um programa não excludente.

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

As questões levantadas delineiam a justificativa e a relevância desse trabalho de pesquisa. Esta justificativa é corroborada pelos resultados encorajadores, aliados ao crescimento do uso dos materiais nanométricos e a necessidade de desenvolvimento de novos materiais para aplicações já existentes e também novas aplicações, com custo relativamente baixo, e principalmente possibilidade de inovação por meio da utilização de um produto tecnológico direcionado para a própria sociedade, no que diz respeito à preservação da vida e do meio ambiente, mediante

a contribuição para produção do biodiesel, de forma a cumprir o verdadeiro papel da ciência, que deve ser o de promover o bem comum da sociedade em geral.

Com base nas questões delineadas, o objetivo deste trabalho foi sintetizar por reação de combustão, em escala de bateladas de 10, 100 e até 200 g/produto, nanocatalisadores heterogêneos magnéticos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e avaliar seu desempenho e reuso em reações de transesterificação e esterificação para obtenção de biodiesel. O comportamento individual das sínteses de combustão foi analisado e seus produtos (nanocatalisadores) caracterizados quanto a estrutura, morfologia, propriedades térmicas, magnéticas e físicas. Foram realizados testes catalíticos de bancada variando as espécies com intuito de otimizar as condições reacionais e para verificar a eficiência dos nanocatalisadores no processo de transesterificação e esterificação do óleo de soja, por intermédio das rotas metálica e etílica para obtenção de biodiesel. O produto (biodiesel) da transesterificação e da esterificação foi analisado por cromatografia gasosa, visando selecionar o melhor processo reacional que propiciasse a maior conversão em biodiesel. Este foi caracterizado quimicamente segundo sua viscosidade cinemática, índice de acidez, índice de iodo, densidade e por cromatografia gasosa. Foram desenvolvidas tecnologias para o processo de recuperação do nanocatalisador sintetizado na maior escala com auxílio de um ímã, visando sua reutilização na reação selecionada e avaliação por cromatografia gasosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matriz Energética Mundial e os Biocombustíveis

O mundo vive em constante transformação e o sonho da humanidade é que estas transformações caminhem no sentido da consolidação de uma sociedade mais justa, solidária e igualitária. No entanto, são muitos os desafios colocados à sociedade contemporânea com o objetivo de transformar este sonho em realidade. Alan G. MacDiarmid (prêmio Nobel de Química em 2000) tem registrado a necessidade de se discutir várias questões, dentre elas, por exemplo, a fome (alimentos), energia, água, meio ambiente, pobreza, educação, democracia, população, doenças, terrorismo e guerras. Segundo MacDiarmid, estes serão os dez maiores desafios da humanidade até o ano de 2050.

Os cinco primeiros desafios estão diretamente relacionados à agricultura. Para estes, ao lado da educação e da segurança, que são temas transversais, descrevem-se, na perspectiva de futuro e no horizonte de 2030, à luz de breve remissão histórica, as potencialidades e problemas marcantes que constituem desafios para o desenvolvimento sustentável da agricultura (SEAPAMG, 2014).

No início da década de 1980, constatou-se uma das questões ambientais mais alarmantes, que foi a diminuição da camada protetora de ozônio. Colombo (1992) relatou, *“O desenvolvimento do terceiro mundo e a proteção do meio ambiente são os dois maiores problemas globais que devem ser enfrentados pela humanidade nas próximas décadas. Estes dois problemas estão rigorosamente interligados. A energia, motor do crescimento econômico e principal causa da degradação do meio ambiente, é a conexão”*.

Dentro deste cenário, é possível afirmar que a chamada energia limpa, que é a energia oriunda de fontes renováveis, é uma proposta que se enquadra perfeitamente como solução para diversos problemas relacionados ao meio ambiente e conseqüentemente da humanidade como um todo.

Tal relato de Colombo se potencializa dia a dia, visto que o setor energético global está em crise por causa do sistema de transporte atual (que emite grande carga de poluição, como o CO₂) e por variadas razões que são muitas vezes até conflitantes entre si. Schaeffer (2015) elenca notáveis e importantes razões para esta crise, a saber, a crescente demanda de energia dos países de economia emergente, as crises

econômicas globais, políticas de mudanças climáticas, picos no preço do petróleo, o aumento repentino da produção de óleo e gás nos Estados Unidos, as tensões geopolíticas, o fim da energia nuclear, e por último, porém não menos importante, os custos das tecnologias de energias renováveis.

Em 2016, organizações globais como a Agência Internacional de Energia (IEA, *International Energy Agency*), o Conselho Mundial de Energia e até mesmo ONGs como a Greenpeace, apontam em seus relatórios que a redução das emissões de CO₂ é o ponto de partida para se caminhar a passos mais largos rumo a um futuro de energia limpa. Todas estas organizações são concisas em afirmar que, embora as tecnologias para o uso de energia limpa estejam em um cenário de desenvolvimento, a demanda global deste tipo de energia é técnica e economicamente viável, entretanto, devem ser exaustivamente discutidas as principais consequências e desafios deste desenvolvimento, incluindo o desenvolvimento necessário de novas estratégias de controle e de gestão, que necessitarão de soluções versáteis.

As discussões sobre energia, a nível mundial, torneiam em face do aproveitamento racional da biomassa, dos resíduos (da indústria, da agricultura e lixo urbano), dos biocombustíveis (etanol e biodiesel), bem como sobre estimular o desenvolvimento de novas tecnologias para a utilização de fontes alternativas. Os biocombustíveis se inserem nestas discussões como uma das mais acertadas e promissoras estratégias de minimização do uso dos recursos fósseis e da poluição ambiental. Yue, You e Snyder (2014) relataram que segundo o Departamento de Energia dos EUA, mediante o Escritório de Eficiência Energética e Energia Renovável (DOE/EERE), que em curto prazo, os biocombustíveis são os únicos recursos renováveis que podem atender a forte dependência do setor de transportes em relação ao petróleo estrangeiro sem substituir a frota de veículos.

A Figura 1 ilustra a estimativa até o ano de 2030 da matriz de transportes no mundo. Observa-se que o petróleo perde espaço na matriz energética, com uma diminuição de 5% em detrimento dos biocombustíveis, com um crescimento de 3,5%. Diante disto é possível afirmar que o mundo caminha para uma transição às fontes renováveis, entretanto é impossível diminuir o ritmo do consumo de petróleo rapidamente.

De acordo com um dos relatórios da IEA (*World Energy Outlook 2013*), a matriz energética mundial tende a ficar mais limpa nos próximos 20 anos. O relatório

aponta que a participação das fontes renováveis, que em 2011 foi de 13%, na matriz energética mundial, vai chegar a quase 18% em 2035.

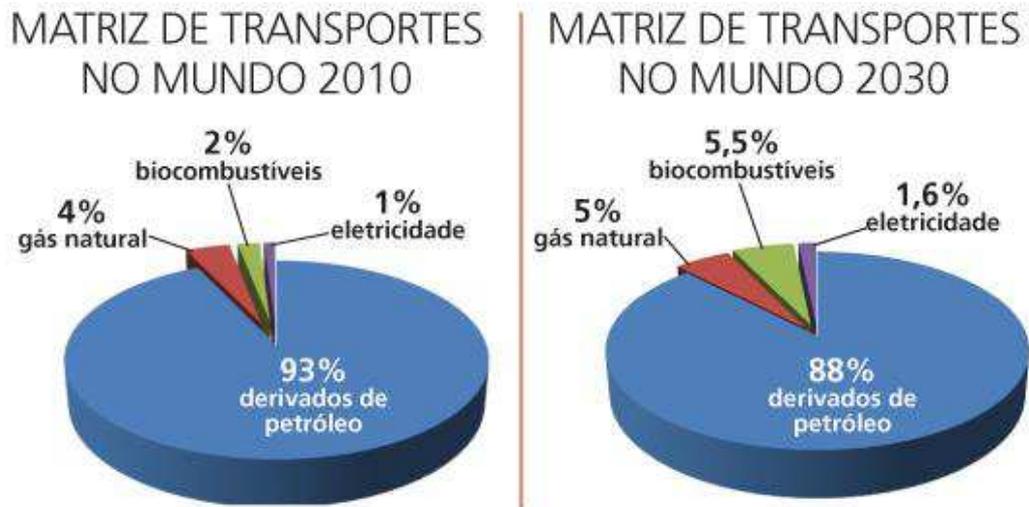


Figura 1 - Estimativa para matriz de transportes no mundo até 2030 (FGV, 2014).

Em face de todo este contexto discorrido, evidencia-se que a busca por fontes renováveis vem sendo uma necessidade prioritária que precisa ser implementada potencialmente. Tanto é assim, que vários segmentos nacionais e internacionais, mediante a realização de congressos e conferências focados no desenvolvimento de tecnologias para uso de energia limpa, oferecem opções vantajosas e economicamente viáveis para auxiliar no aumento da capacidade de geração de energias renováveis.

Por exemplo, no mês de junho de 2015, eventos como a 5ª Conferência Internacional sobre Energia Sustentável e Tecnologia da Informação (SEIT), em conjunto com a 6ª Conferência Internacional sobre Sistemas Ambientais, Redes e Tecnologias (ANT), realizados no Greenwich em Londres, teve como objetivo reunir vários setores (academia, indústria, pesquisadores acadêmicos, empresários, profissionais e gestores políticos responsáveis por decisões no fornecimento de soluções avançadas de energia sustentável), para apresentar as vantagens econômicas dos custos competitivos em moderno setores industriais e de negócios.

É comum diante do iminente agravamento da crise no setor energético, que se tenha a realização de conferências que funcionem como uma plataforma para a divulgação das tecnologias atuais na energia sustentável e inteligente, bem como para servirem de via aos próximos passos estratégicos na adaptação das inúmeras

tecnologias em desenvolvimento. São eventos de cunho internacional, que reúne pesquisadores renomados e profissionais da indústria, para partilhar as suas mais recentes ideias, que são resultados de pesquisas originais e experiências práticas de desenvolvimento de todos os sistemas ambientais, redes e tecnologias destas áreas correlatas.

O Brasil também sedia muitos destes eventos, e destaca-se por ser um país onde se tem a possibilidade de assumir a produção conjunta de não só uma fonte de energia limpa, mas de várias delas, como as oriundas de fontes hidráulica, da biomassa, solar e eólica, do biogás, do hidrogênio e dos biocombustíveis. No país, os combustíveis economicamente viáveis e renováveis como o biodiesel, são tidos como urgentemente necessários para afastar as consequências das alterações climáticas. O Brasil tem grande potencial para liderar o debate internacional sobre biocombustíveis em relação ao biodiesel. Do ponto de vista ambiental, o país é uma cadeia produtiva que tem um papel significativo, desde a reutilização de matéria prima (que exerce um reflexo forte na biodiversidade brasileira, porque evita a contaminação dos lençóis freáticos, rios e mares), e na redução dos gases de efeito estufa (GEE).

A utilização de combustíveis fósseis gera emissões ao longo de seu ciclo de vida, as quais são responsáveis por uma das mais relevantes categorias de impacto ambiental, o aquecimento global, devido ao efeito estufa. Segundo Ribeiro *et al.* (2015), esta categoria de impacto está relacionada à emissão de GEE. A utilização de biocombustíveis como o biodiesel, além de contribuir significativamente para reduzir as emissões de GEE, por ser isento de enxofre (S), atende à Agenda do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama/MMA), que prevê a redução do teor de enxofre no óleo diesel (Resolução 403/08). Nesta questão, a nação brasileira pode ser um referencial global na redução de emissões proporcionada pelo uso de biodiesel, atingindo sua meta de redução de emissões nacionais de GEE em 36,1% a 38,9% até 2020, compromisso voluntário firmado em 2009, durante a Conferência do Clima.

Por causa deste potente impacto ambiental, são inúmeras as iniciativas para substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. Por exemplo, divulgado em novembro de 2014, em Copenhague, na Dinamarca, o 5º Relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, *Intergovernmental Panel on Climate Change*) da ONU (Organizações das Nações Unidas) alerta para a urgência de medidas globais para frear o aquecimento do planeta. Conforme a Embrapa, este documento foi elaborado com a participação de mais de 800 cientistas de 80 países,

e ressalta que as nações precisam aumentar de 30% para 80% o uso de energias renováveis até 2050, para evitar que as mudanças climáticas se tornem irreversíveis, e zerar, até 2100, o uso de combustíveis fósseis, o principal motor da economia mundial.

Inclusive, porque inúmeras organizações divulgam que em todo o mundo, já são mais de três milhões de mortes por ano, causadas pela poluição do ar, novamente, a grave problemática das emissões de GEE, foi, por sinal, a mais importante pauta da Conferência do Clima, realizada em Paris, em 2015. Um dos objetivos centrais deste evento foi firmar o compromisso, entre as nações participantes, de limitar a elevação do aquecimento global em até 2°C, num esforço para evitar uma tragédia climática anunciada.

Além dos benefícios econômicos, é notório que o país vem ganhando uma agenda verdadeiramente importante em favor do meio ambiente e pela inserção do país no contexto internacional, isto porque o Brasil lidera uma matriz muito vantajosa no tema de sustentabilidade.

A expansão da participação dos biocombustíveis na matriz energética brasileira é favorecida pelo aproveitamento dos recursos naturais com presença expressiva justificada pela posição geográfica, áreas disponíveis, condições edafoclimáticas (solo e clima propícios), além das técnicas agrícolas e do agronegócio já consolidado. Por este motivo, o Brasil é um produtor de expressão em produtos agrícolas que geram grandes quantidades de biomassa, que por sua vez, é conceituada a partir do ponto de vista energético, como sendo todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, tanto vegetal como animal, que pode ser utilizada na produção de energia (Marconato e Santini, 2008; Vaz, 2012; Fontoura, Brandão e Gomes, 2015). Desta forma, as fontes renováveis de energia da biomassa podem ser facilmente armazenadas e fornecem uma alternativa de combustível líquido para uso no sistema de transporte atual.

Ademais, os combustíveis líquidos para transporte derivados da biomassa e produtos energéticos têm sido propostos como parte da solução para a mudança climática e nossa forte dependência dos combustíveis fósseis, porque a matéria-prima de biomassa renovável pode ser produzida também a partir de uma variedade de fontes domésticas, por exemplo os óleos e gorduras residuais. Assim, a produção e uso de bioenergia/produtos biocombustíveis têm impactos ambientais potencialmente mais baixos do que os seus homólogos de petróleo.

Biocombustível pode ser definido então como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa, ou seja, qualquer tipo de fonte de energia renovável e não fóssil que utilize matéria-prima de origem vegetal ou animal. Muitas propostas têm surgido para tal substituição dos combustíveis fósseis, destacando-se o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e os biocombustíveis derivados de óleos ou gorduras, que surgem como uma promessa para substituição do óleo diesel, com especial destaque para o biodiesel.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), biocombustível é qualquer combustível originado de espécies vegetais, isto é, que tem origem biológica, desde que não tenha passado por processo de fossilização. De acordo com a definição técnica da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, biocombustível é todo combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (MMA, 2014). Os biocombustíveis foram considerados como um potencial combustível para automóveis, com um futuro brilhante. Eles estão rapidamente avançando como uma nova área de investigação para fornecer fontes alternativas de energia renovável (Hussein, 2015).

A produção de biocombustíveis no Brasil está voltada, principalmente, para dois segmentos do setor: o etanol e o biodiesel. O etanol é um biocombustível altamente inflamável que pode ser obtido a partir da cana de açúcar, do milho, da beterraba, da mandioca, da batata, entre outros. O biodiesel pode ser definido como um combustível renovável derivado de óleos vegetais (soja, algodão, girassol, mamona, babaçu, pinhão manso e outras oleaginosas), além de matérias-primas alternativas como a gordura animal ou óleos de frituras (Ribeiro, 2014). O biodiesel é um produto nacional, sustentável e inclusive garantido pelas principais montadoras e fabricantes de motores do ciclo diesel. E devido a escassez e aos aumentos sucessivos no preço dos combustíveis fósseis, a utilização do biodiesel é uma ampla oportunidade para a adoção de um combustível mais limpo e mais barato.

Na Tabela 1, estão apresentados os principais exemplos de biocombustíveis, dentre os quais está o biodiesel, um dos principais combustíveis obtidos a partir de óleo vegetal e gordura animal. Como pode ser visto, a agricultura de energia no país, provém, entre outras, de fontes principais de biomassa, que são as provenientes de cultivos ricos em carboidratos ou amiláceos, que geram o etanol; as de lipídios vegetais e animais, que geram o biodiesel; e a madeira, que pode gerar o metanol.

Tabela 1 - Principais exemplos de biocombustíveis produzidos no Brasil.

Biocombustível	Matéria-prima	Processos de obtenção	Composição química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose, etc.)	Fermentação anaeróbica	Etanol (CH ₃ CH ₂ OH)
Biogás	Todo tipo de biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de Síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H ₂
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: Oliveira, Suarez e Santos (2008).

A agência internacional que contabiliza e emite normativas para o uso de energia limpa, relatou que um futuro próximo, em todo o mundo, está na área das energias renováveis provenientes da biomassa (Jr., 2014).

Schaeffer (2015) relatou que já é bastante expressiva a utilização da biomassa para fins energéticos e que isto pode aumentar ainda mais, muito embora, paralelamente, várias questões de sustentabilidade têm de ser abordadas. As energias de fontes vegetais, animais, hídricas, eólicas, solares e das biomassas crescerão 80% na demanda na área nos próximos 20 anos. E o Brasil pode chegar a 55% de fontes renováveis na geração de energia até 2030. Em vista disso, até 2025 o mundo consumirá 15% a menos de petróleo.

Evidentemente, a substituição dos motores movidos a petróleo, por outros movidos a energia renovável obtida da biomassa, que vem sendo largamente estudada como fonte de energia alternativa, como é o caso do biodiesel, que segundo Yaakob *et al.* (2014), pode ser definido como uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal, aponta como uma excelente alternativa. Desta maneira, estando classificado como um combustível proveniente de fontes renováveis, o biodiesel pode vir a solucionar uma gama de problemas ambientais e energéticos.

Segundo a União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (UBRABIO), o biodiesel, nas faixas de adição que estão sendo adotadas, até 20% de mistura, aumenta em 10% o rendimento e a eficiência dos motores, o que diminui a emissão dos GEE. A Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO), em inúmeras conferências brasileiras em 2015, apresentou reivindicações para inserção da Mistura B20 Metropolitano (20% de biodiesel por litro de diesel), para regiões metropolitanas acima de 500 mil habitantes, e também o estabelecimento de incentivos fiscais para veículos que utilizarem B100. O MME relatou que a matriz energética brasileira é a mais limpa entre os países em desenvolvimento e desenvolvidos, disputando a liderança apenas com a Noruega. Em decorrência disto, caso o B100 se mostre viável, o Ministério se propõe a apoiar integralmente sua implementação. O Instituto de Saúde e Sustentabilidade (ISS) em parceria com a APROBIO apresentaram um levantamento de benefícios ambientais (reduz a poluição), de saúde pública (reduz internações hospitalares e salva vidas) e de economia de recursos nos sistemas de saúde com o aumento gradativo do uso do biocombustível (APROBIO, 2015; MME, 2015).

É estimado que a demanda projetada de energia no mundo será acrescida por volta de 1,7% ao ano, entre 2000 e 2030, de acordo com o cenário projetado pelo Instituto Internacional de Economia (IIE). Segundo esta análise, tem-se que, sem alteração da matriz energética mundial, os combustíveis fósseis corresponderiam a 90%, o que é bastante preocupante, haja vista que o mundo está cada vez mais temeroso com os impactos negativos que o uso de combustíveis fósseis causa sobre o sistema climático do globo.

Vale salientar, que a matriz energética mundial hoje, tem participação total de 80% de fontes de carbono fóssil, sendo 36% de petróleo, 23% de carvão e 21% de gás natural. Seguindo esta avaliação, tem-se que o Brasil se destaca, entre as economias industrializadas, pela elevada participação das fontes renováveis em sua matriz energética, e como já citado, esta condição deve-se ao fato de que o país é agraciado por alguns privilégios naturais, tais como uma propícia bacia hidrográfica para a produção de eletricidade e também o fato de ser um país tropical que permite a produção de energia por meio da biomassa (Fontes e Fontes, 2010; Fonseca e Vieira, 2011).

2.1.1 Um Breve Histórico Sobre a Regulamentação e a Ascensão do Biodiesel no Brasil

No Brasil, a ideia do que é hoje conhecido como biodiesel, foi introduzido na década de 1920, após a Primeira Guerra Mundial, com a realização de uma pesquisa sobre o fornecimento de óleos vegetais e quando na ocasião foram feitas propostas para a sua utilização como combustível. Posteriormente, na década de 1940, durante a Segunda Guerra Mundial, houve tentativas para produzir biodiesel através de testes com óleos puros e misturados com álcool. No final de 1970 em meio a segunda crise do petróleo, surgiu a iniciativa da criação do Proóleo (Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), porém, nunca foi totalmente implementado, ao contrário de outras iniciativas paralelas, tais como o bem-sucedido Proálcool. A primeira patente de um processo industrial para produção de biodiesel foi arquivada em 1977, por um cientista brasileiro chamado Exedito Parente.

Em 2004, uma nova proposta para a produção de biocombustível foi introduzida por meio do PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), cujo principal princípio orientador foi a inclusão social e o desenvolvimento regional mediante incentivos políticos para a produção de biodiesel a partir de oleaginosas provenientes da agricultura familiar. Entretanto, a soja e o sebo bovino, que são subprodutos agroindustriais brasileiros, são as principais matérias-primas utilizadas na produção de biocombustíveis.

Em 2004 também, a ainda chamada Agência Nacional do Petróleo (ANP) já havia especificado, através da Resolução 42 (ANP, 2004), propriedades para o biodiesel comercializado no país, bem como as técnicas analíticas para a sua caracterização. Entre as propriedades, esta Resolução determinava a quantificação do teor de ésteres graxos, isto é, a pureza do biodiesel, sem, entretanto, fixar valor mínimo. O método cromatográfico com padronização interna e calibração por um ponto, descrito na norma europeia EN14103, foi adotado como técnica quantitativa (Nsai, 2003; Monteiro *et al.*, 2008).

O biodiesel então foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2% a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (Flexor *et al.*, 2011; MME, 2014).

Em março de 2008, a ANP publicou a Resolução nº 7 (ANP, 2008a) (que por sua vez revogou a Resolução nº 42), estabelecendo 96,5% como a pureza mínima do biodiesel e aumentando a obrigatoriedade da adição de biodiesel no diesel para 3% a partir de julho daquele ano. A permissão legal de adicionar 5% de biodiesel no diesel de petróleo (B5) entrou em vigor em 1 de janeiro de 2010, antecipada, portanto em 3 anos, uma vez que em conformidade com o disposto na Lei 11.097, de janeiro de 2005, que regulamentou o PNPB, este percentual entraria em vigor somente em 2013. No ano de 2008, a relação entre commodities agrícolas, petróleo e biocombustíveis, despertou o interesse devido a um aumento dos preços das commodities.

Ainda no ano de 2008, a ANP elaborou a Resolução ANP nº 25/2008, publicada no Diário Oficial da União (DOU) do dia 03/09/2008, que passou a regulamentar a atividade de produção de biodiesel (ANP, 2008b). Considerando a experiência vivenciada pela ANP nestes mais de quatro anos após a publicação, tornou-se necessária a revisão da referida Resolução de forma a tornar mais claros alguns dispositivos previstos, aprimorando-se assim a regulamentação para a atividade de produção de biodiesel. Desta forma, a ANP publicou a Resolução ANP nº 30/2013 para a produção de biodiesel, propondo requisitos técnicos, econômicos e jurídicos a serem atendidos pelos proponentes interessados na construção e operação de plantas produtoras de biodiesel, bem como na comercialização do produto (ANP, 2013).

A Resolução ANP nº 30/2013 prevê em suas disposições transitórias, o prazo de 45 (quarenta e cinco) dias úteis para o envio de documentação cadastral e dados técnicos básicos dos produtores de biodiesel autorizados e para aqueles com solicitação de autorização em análise na ANP. Os dados solicitados já constavam na antiga Resolução, no entanto, agora deverão ser informados e consolidados no sistema cadastral disponibilizado no sítio da ANP. Este sistema foi desenvolvido pela ANP para o Cadastro de Instalações para Produção de Biodiesel, conforme previsão expressa na Resolução ANP nº 30/2013, e está integrado ao SIMP Web (módulo do Sistema de Informações de Movimentação de Produtos) utilizado para o cadastro de agentes econômicos regulados pela ANP (ANP, 2013).

Diante disto, percebe-se a dimensão à perspectiva de expansão da produção de biodiesel no Brasil, por exemplo, os postos de combustível começaram a

comercializar em 1º de julho de 2014, o óleo diesel com a adição de 6% de biodiesel. A ampliação da mistura de biodiesel foi estabelecida pela Medida Provisória (MP) nº 647, de 28 de maio de 2014. A MP determinou ainda a elevação para 7%, a partir de 1º de novembro de 2014, para veículo pesado. A capacidade de produção já instalada é suficiente para atender à nova demanda. Segundo a ANP o mercado de óleo diesel teve uma comercialização de cerca de 10,6 bilhões de litros do B6 no quarto bimestre de 2014 (ANP, 2016).

Segundo o Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA), a mistura de 7%, ampliou o mercado e a procura por matéria-prima da agricultura familiar, gerando mais renda, e permitiu ainda o pleno uso da capacidade de produção de biodiesel. Com essa medida, houve uma ampliação em 40% do mercado brasileiro de biodiesel e isto, ampliou a demanda por produtos da agricultura familiar, gerou mais renda para os produtores e diminuiu a necessidade de importação, A iniciativa beneficiou 84 mil famílias de agricultores em todo o Brasil, visto que a Lei 13.033 determina que o biodiesel necessário à adição obrigatória ao óleo diesel deverá ser fabricado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas pela agricultura familiar.

Em abril deste corrente ano de 2016, um decreto elevou a porcentagem da adição de biodiesel no diesel, que passará de 7% para 8% até 2017 e chegará a 10% em 2019. Em 2015, o país produziu 3,9 bilhões de litros de biodiesel, um crescimento de 15% em relação a 2014, ficando em segundo lugar no mundo, atrás dos Estados Unidos e na frente da Alemanha e da Argentina. A demanda esperada para 2020 é de 7 bilhões de litros. O ano passado, 76,5% do biodiesel no Brasil foi produzido com óleo de soja, 19,4% com gordura animal, 2% com algodão e mais 2,4% com outros tipos de matérias-primas (por exemplo, óleo de fritura usado e dendê) (Oliveira, 2016).

O acréscimo da participação do biodiesel no diesel vai estimular a demanda por matérias-primas para o fabrico do óleo vegetal. Inúmeras opções são cogitadas e apresentadas, como por exemplo, o óleo do fruto da macaúba, que é o mais recente objeto de estudo de muitas instituições de pesquisa no Brasil. A macaúba é uma palmeira encontrada em quase todo o território brasileiro, do norte de Minas Gerais até o norte da Argentina. Esta surge como a mais nova promessa para a produção de biodiesel, porque o grande atrativo da planta é a quantidade de óleo que essa cultura sem nenhum melhoramento agrônômico produz num espaço de 10 mil metros quadrados ou 1 hectare (ha): até 4 mil litros (l). A título de comparação, a soja rende 500 l/ha (Oliveira, 2016).

A macaúba é a cara do Brasil porque é uma planta nativa que está sendo muito pesquisada e em pouco tempo vai ganhar mercado. São mais de 100 pesquisadores no Brasil estudando o melhoramento genético da macaúba e as características químicas do óleo. Ela será extremamente importante para o futuro do biodiesel em alguns anos. Com a capacidade industrial atual, é possível aumentar a oferta de biodiesel aos poucos, até atingir os 15% na composição com o diesel. Isso é possível porque quase toda a matéria-prima para o biodiesel é de subprodutos, como óleo de soja, gordura animal e óleo do caroço do algodão. Existe ainda o óleo de fritura que é uma fonte quase inexplorada. Dependendo da região, compra-se o litro por valores que vão de R\$ 0,40/l a R\$ 1,80/l (Colombo *et al.*, 2016; Oliveira, 2016).

Para o futuro, ainda existe a cultura do dendê, que pode render 4 mil l/ha. Também chamada de palma, essa cultura ainda não atingiu um volume de produção para o biocombustível e certamente terá um custo mais favorável na região Norte do país, onde é plantada e se adapta melhor. A previsão em relação à macaúba é que em quatro anos os produtores terão mudas para plantio e em mais seis anos, o óleo para a venda. O Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), relatou que não existe na história brasileira uma planta nativa que tenha atraído tantos pesquisadores em tão pouco tempo (Colombo *et al.*, 2016).

Atualmente, a matéria-prima mais importante utilizada na fabricação do biocombustível é a soja, cultivada por pequenos, médios e grandes agricultores. Em segundo lugar está o sebo bovino, que por sua vez é um sério poluente ambiental antes de entrar na composição do biodiesel. As demais matérias-primas são óleos de algodão, fritura, girassol e outros. O Brasil dispõe hoje de 57 unidades em condições de processar cerca de 7,5 bilhões de litros de biodiesel por ano. Cerca de 100 mil famílias são contempladas pelo Programa Nacional de Biodiesel (MME, 2015).

O aumento da mistura posicionou o Brasil como 2º maior produtor mundial de biodiesel. Em 2014, a produção brasileira foi superior a 3,4 bilhões de litros, ultrapassando a então segunda colocada, Alemanha (aproximadamente 3 bilhões). A consolidação definitiva ocorreu no curso de 2015, já com a adoção do B7. Em 2015, a produção nacional de biodiesel alcançou 3,94 bilhões de litros. Até o mês de maio do corrente ano de 2016, a produção chegou a 1,57 bilhões de litros, este resultado deve ser suficiente para manter o Brasil na segunda colocação no ranking mundial de produtores de biodiesel, atrás dos EUA, e reflete, em grande parte, a mudança ocorrida na legislação em novembro de 2014, que elevou para 7% a mistura de biodiesel ao óleo diesel (B7).

Prospecções dão conta de que a produção brasileira será de 7 bilhões de litros. Os Estados Unidos como maior produtor, possui uma demanda de produção de mais de 5 bilhões de litros por ano (Ribeiro *et al.*, 2015; ANP, 2016; Oliveira, 2016). As prospecções para a produção de biodiesel brasileiro estão ilustradas na Figura 2.



Figura 2 - Previsão da produção de biodiesel no Brasil (bilhões de litros) (ANP, 2016; Oliveira, 2016 / Elaboração: Autoria própria, 2016).

Como reportado, o PNPB instituiu o percentual de 2% da mistura, em 2008, e, em 2010, subiu para 5%, depois disso não haviam ocorrido mudanças. Segundo dados do MME, cada ponto percentual a mais de biodiesel na mistura evita a importação de aproximadamente 600 milhões de litros de óleo diesel por ano, o que, a preços atuais, representa uma economia direta de quase US\$ 500 milhões. Segundo a UBRABIO, cada acréscimo de 1% de biodiesel equivale à capacidade de captação de carbono da atmosfera de cerca de 7 milhões de árvores plantadas, e estima que o percentual de biodiesel misturado ao diesel vendido ao consumidor final no Brasil pode chegar a 10% em 2020.

Os óleos vegetais são utilizados como alimento ou como combustível através do biodiesel. Como comida, o preço regulamentado é dado pelo mercado dos óleos vegetais e, como biodiesel, o preço regulamentado é determinado pelo mercado do

diesel de petróleo. Logo, a produção de biodiesel está ligada à criação de condições competitivas com os dois preços reguladores.

Em conformidade com os autores Rico e Sauer (2015), a viabilidade de um combustível pode ser observada através da capacidade de auto reproduzir no seu mercado de referência, ou seja, sua produção é sustentável sob as condições prevalentes. No caso do biodiesel, a sua reprodução está ligada ao comportamento dos mercados de óleo vegetal e diesel. O comportamento histórico do mercado de óleos vegetais evidencia uma tendência em que o seu preço tem sido mais elevado do que o preço do diesel de petróleo, mesmo considerando os preços do diesel de varejo, tanto nacional como internacional. Enquanto o preço do óleo vegetal permanecer mais elevado do que o do diesel, o produtor de óleo vegetal irá priorizar a venda do produto no mercado de alimentos, em vez do mercado de energia.

Além disto, a implantação do biodiesel no mercado de produtos energéticos está atrelada ao resultado da política de preços e a mecanismos de incentivos que contribuem para a redução dos custos de sua produção e a geração de preços mais baixos do que os preços do diesel, que por sua vez é o seu concorrente mais próximo e que tem menores custos de produção e maior valor de mercado. Sob condições normais de mercado, sem subsídios e sem incentivos, o biodiesel é viável apenas se o preço de mercado for igual ou inferior ao preço de mercado do diesel e mais elevado do que o preço de mercado de óleos vegetais. Assim, os produtores de óleos vegetais podem obter superávit com a venda de produtos no mercado de energia.

Isto significa que o mercado de biodiesel deve oferecer condições para gerar excedentes superiores, ou pelo menos iguais àqueles obtidos com a venda de óleos vegetais para fins alimentícios, e ao mesmo tempo ser vendido a preços inferiores ou iguais às dos preços do diesel nacional e importado. A menos que apareçam diferentes condições entre estes dois mercados, o biodiesel continuará a depender de subsídios ou medidas regulamentares para que possa ser considerado como uma opção em comparação com o maior excedente oferecido pelo mercado de óleos vegetais, com custos mais baixos do que os preços do petróleo e seus derivados. Esta situação seria semelhante à do Proálcool, em que a produção de etanol contou com o apoio do governo por várias décadas até que surgiu as condições de concorrência com os mercados da gasolina e do açúcar.

Outras potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel se inserem em três categorias alternativas, a saber, óleos usados, óleos não comestíveis e

microrganismos oleaginosos. Devido à grande área necessária para a produção de culturas oleaginosas, como também a concorrência entre a produção de alimentos e o alto custo dos óleos vegetais, a utilização destes óleos para a produção de biodiesel tem sido amplamente discutida na literatura como matérias-primas alternativas. O uso destas matérias-primas se configura então como uma alternativa para a redução dos custos da produção de biodiesel, porque não compete com a indústria de alimentos e fornece uma solução para minimizar impactos ambientais devido a eliminação de resíduos, além da possibilidade de utilização de oleaginosas regionais com alta produtividade. Yaakob *et al.* (2014) enfatizaram que o uso do óleo de cozinha usado pode reduzir a poluição da água e também evitar bloqueios nos sistemas de drenagem de água.

Aguieiras, Cavalcanti-Oliveira e Freire (2015) relataram que os óleos não comestíveis, tais como o pinhão-manso, a macaúba, a andiroba, o babaçu, a mamona, a karanja, o mahua e o crambe, são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel por via enzimática. Estes óleos são obtidos a partir de muitas espécies de plantas, potencialmente disponíveis em áreas locais. A utilização destes óleos não compete com alimentos industriais, e o resíduo gerado das sementes depois da extração do óleo, pode ser usado como adubo para o enriquecimento do solo ou como substrato para a produção de enzimas e outros produtos. Além disto, a maioria destas plantas são bem adaptadas às condições áridas ou semiáridas, e não requerem adição de fertilizantes e umidade.

Estes autores ainda abordaram que o uso de lipídios microbianos extraídos de microrganismos oleaginosos, como por exemplo, as microalgas, bactérias, fungos filamentosos e leveduras, como fornecedores de óleos alternativos, também tem atraído muita atenção dos pesquisadores. Estas espécies de óleos microbianos apresentam muitas vantagens, como a de não precisar de terras aráveis, produção de óleo a partir de fontes abundantes de carbono sem competitividade com a produção alimentar, ciclo de vida curto, sofrerem menor influência sazonal e variações climáticas, além de possuírem um maior teor de óleo.

Autores como Arias-Peñaranda *et al.* (2013); Hama e Kondo (2013); Aarthy *et al.* (2014); Yan *et al.* (2014), abordaram que os microrganismos oleaginosos são capazes de sintetizar e acumular óleos com um elevado rendimento (20-80% da biomassa seca). Os autores têm estudado sobre a conversão de lipídios microbianos em biodiesel, utilizando lipases fúngicas como biocatalisador. Os resultados obtidos

são promissores e com várias propriedades do produto de acordo com os limites estabelecidos. Porém, vale salientar que, apesar de as microalgas exibirem alta eficiência fotossintética e alta produtividade por hectare em comparação ao óleo vegetal (20 vezes maior), a sua cultura exige grande ambiente aquático e alta energia para colheita do óleo da biomassa algal. Além disto, o custo do biorreator é relativamente elevado.

Como a demanda por biodiesel está aumentando devido ao aumento do uso de combustível de transporte, é aconselhável procurar outras fontes que não precisam de uma vasta área cultivada. Kligerman e Bouwer (2015) estudaram sobre a viabilidade da utilização de águas residuais para cultivar algas para a produção de biodiesel no Brasil, e relataram que as microalgas têm emergido como uma fonte que pode desempenhar um duplo papel, o da biorremediação de efluentes e o da geração de biomassa para a produção de biodiesel. Conforme estes autores, a utilização de apenas águas residuais domésticas de 40% dos municípios brasileiros, a produção de biodiesel aumentaria em 21,4%. Além disto, a utilização de tratamento de águas residuais seria uma alternativa economicamente atrativa, porque a receita da venda de biodiesel superaria os custos de produção, pelo menos em 10%. Como resultado, o Brasil poderia facilmente aumentar a sua atual produção de biodiesel e, simultaneamente, melhorar seu índice de saneamento.

Mundialmente tem-se a preocupação com o desenvolvimento sustentável dos biocombustíveis, com as mudanças do uso terra e com os impactos ambientais, por isso tem surgido usinas de energia utilizando fontes não-alimentares, óleos residuais, pinhão manso e palmeiras, como matérias-primas para biodiesel. Mas a sustentabilidade do biodiesel produzido com matéria-prima não alimentar torna-se questionável porque alguns países promovem derrubadas das florestas com intuito de cultivar plantas para produção de energia, o que leva a mudanças no uso da terra e a degradação ambiental (Takase *et al.*, 2014; Daud *et al.*, 2015; Su, Zhang e Su, 2015).

Com base no que foi discorrido, percebe-se que as matérias-primas alternativas para produção de biodiesel despontam como uma excelente via. Segundo Hussein (2015), o principal desafio para o futuro é desenvolver biocombustíveis que não interagem com a cadeia alimentar e que sejam de alta eficiência em termos de custos e energia.

Assim, com esta breve exposição do setor de biodiesel no país, abordando o histórico do mercado, como ele funciona, os volumes de produção e os benefícios que

gera, fica evidenciado que todo tipo de esforço para consolidar ainda mais este setor no mercado brasileiro irá incorrer em expressivos benefícios ambientais, sociais e econômicos.

Tanto é assim, que inúmeros segmentos conscientes deste fato, e até mesmo a sociedade, que vem se despertando para a importância disto para o futuro, tem apoiado e contribuído na luta para uma matriz energética limpa. Por exemplo, em julho de 2015, foi apresentado em uma audiência da Frente Parlamentar Mista do Biodiesel do Congresso Nacional no Ministério das Minas e Energia, um estudo de impacto ambiental e de saúde pública de acordo com o uso progressivo de biodiesel nos veículos movidos a diesel no Brasil, realizado pelo Instituto Saúde e Sustentabilidade (instituição especializada em pesquisas de impacto ambiental e de saúde), em parceria com a APROBIO.

A pesquisa mediu os níveis de material particulado inalável em suspensão no ar da região metropolitana de seis capitais brasileiras. De posse disto, o trabalho mostra como o aumento da presença de biodiesel no diesel mineral pode reduzir a poluição e, em consequência, as internações hospitalares por doenças cardiorrespiratórias e as mortes provocadas pelas mesmas causas, indicando a economia de recursos para os sistemas públicos e privados de saúde. No escopo do trabalho, é contabilizado que o uso do biodiesel em proporções maiores que os atuais 7% por litro de diesel previstos em lei, pode, até 2025, contribuir para reduzir 52 mil internações hospitalares por doenças relacionadas à poluição do ar e salvar quase 9 mil vidas pelos mesmos motivos, o que representa uma economia de mais de R\$ 2 bilhões para os sistemas de saúde pública de estados e municípios.

O estudo salienta que, na medida em que se aumentar a presença do biodiesel na frota brasileira, será maior o número de mortes evitadas. A pesquisa simulou cenários de evolução gradual do biocombustível na matriz veicular brasileira, chegando a 10% (B10) por litro de diesel em 2018, 15% (B15) em 2022, e finalmente 20% (B20), abaixo do que o Brasil já mistura de etanol na gasolina hoje, em 2025. O setor produtor de biodiesel no Brasil entende que poderia ser adotado em todas as cidades com mais de 500 mil habitantes o chamado B20 (com 20% de biodiesel por litro de diesel) no transporte público. E em 2016 chegar a B10 (com 10% de biodiesel por litro de diesel) em todos os veículos que hoje circulam com B7.

O estudo tem sido apresentado a vários ministros e outras autoridades federais em Brasília, bem como de municipais, em uma bateria de audiências que a

APROBIO começou a fazer em vários estados. Os seus resultados são surpreendentes e servem de instrumento para políticas públicas não só de energia e combustíveis, mas, acima de tudo, de saúde, uma vez que pode ser empregado como um ativo importante para reduzir a mortalidade e realocar recursos nas políticas de saúde pública.

Assim, o estudo comprova os inúmeros benefícios do biodiesel na matriz energética brasileira, e foi indicado até como destaque internacional. Inclusive, foi proposto a utilização do B20 no sistema de BRT (*Bus Rapid Transit*), que o Rio de Janeiro implantou para as Olimpíadas de 2016. A prefeitura carioca solicitou à ANP autorização para utilizar biodiesel B20 em milhares de ônibus da frota de transporte coletivo municipal durante a competição. Além disto, o estudo foi proposto como pauta para Conferência do Clima da ONU, a COP 21 em Paris, quando até o Papa divulga uma encíclica sobre o meio ambiente, e cidades como Santiago do Chile decretam estado de calamidade pública por causa da poluição do ar.

Em torno disto, vale ressaltar que o sucesso da produção do biodiesel está intimamente ligada e depende potencialmente de políticas de incentivo a agricultura. Por exemplo, a ONU declarou 2014 como o Ano Internacional da Agricultura Familiar. O aumento da mistura de 5% para 7% (B7) estimulou a comercialização de mais matérias primas produzidas pelos agricultores familiares. Este cenário gera um aumento de renda para as famílias de trabalhadores do campo e a criação de 50 mil novos postos de trabalho. Entre as ações estruturantes em prol da agricultura familiar e organização da base produtiva, há projetos voltados para orientar e promover as diretrizes desse crescimento.

O Projeto Polos de Biodiesel do MDA ganha destaque, pois tem como principal estratégia o foco microrregional. O projeto identifica os obstáculos para o desenvolvimento dos arranjos produtivos e concebe estratégias para eliminar os problemas. Essa ação conta com a participação de agricultores familiares, parcerias com governos estaduais e municipais, organizações não-governamentais, grupos e fóruns de trabalho estaduais e territoriais, cooperativas/associações, sindicatos dos trabalhadores rurais, entidades financeiras, universidades, empresas, entre outros. A partir deste esforço se dá o incentivo à pesquisa, a difusão de tecnologias para oleaginosas com potencial para a região, a qualificação dos agentes de assistência e capacitação técnica, os programas de correção e preparo de solo e incentivos à

organização produtiva, que, de forma sinérgica, contribuem com a diversificação da matriz produtiva do biodiesel por intermédio do Selo Combustível Social (Klein, 2014).

É com base nisto que surge o conceito de inovação sustentável, a qual, segundo Barbieri *et al.* (2010), é a introdução, produção, assimilação ou exploração de produtos, processos produtivos, métodos de gestão ou negócios, novos ou apenas melhorados que tragam benefícios econômicos, sociais e ambientais comparados a outras alternativas.

Assim, uma questão central passa a ser incorporada nas pesquisas, que é a preocupação em como induzir mudanças tecnológicas na direção de tecnologias mais limpas, para a obtenção de uma sustentabilidade ambiental, onde os recursos naturais sejam preservados agora e futuramente, e que haja uma redução na poluição mesmo havendo aumento na produção. Uma exponencial proposta a este desafio, especialmente no caso do Brasil, tem sido por meio de inovações tecnológicas para a produção de combustíveis, como o biodiesel, o qual se apresenta como alternativa menos poluidora, uma vez que é fabricado a partir de fontes renováveis, sendo economicamente viável e apresentando vantagens ambientais em relação ao seu concorrente fóssil, o diesel. Tais características fizeram com que a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*) dos EUA, concedesse ao biodiesel o título de único combustível alternativo a obter aprovação adequada para venda e distribuição (Cavalieri, 2010).

Dentro desta abordagem, fica evidente que as matérias-primas são sem sombra de dúvida, a questão mais importante a ser considerada em qualquer estudo ou análise que se tente fazer, com relação ao desenvolvimento da produção e consequentemente do uso do Biodiesel.

2.2 Perfil Nacional das Matérias-Primas para Biodiesel

Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas. Entretanto, embora algumas plantas nativas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti e a macaúba, sua produção é extrativista e não há

plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades. Isto levaria certo tempo, uma vez que a pesquisa agropecuária nacional ainda não desenvolveu pesquisas com foco no domínio dos ciclos botânico e agrônomico destas espécies. Dentre as várias alternativas, merecem destaque a soja, cujo óleo representa 90% da produção brasileira de óleos vegetais, o dendê, o coco e o girassol, pelo rendimento em óleo, e a mamona, pela resistência à seca (PNA, 2006).

Alguns autores analisaram o desenvolvimento do PNPB e a disponibilidade das matérias-primas. Por exemplo, pode-se destacar o trabalho de Cremonez *et al.* (2015), que detalharam o status atual do programa com ênfase em matérias-primas como bioquerosene e biocombustível de aviação e suas perspectivas de uso. Segundo estes autores, embora o PNPB tenha focado inicialmente a produção de biodiesel a partir de oleaginosas convencionais, outras matérias-primas como algas já foram contempladas em setores como a aviação. Estima-se que 40% dos custos de uma aeronave são em relação ao combustível e 3% das emissões de CO₂ provêm deste setor. Bergmann *et al.* (2013), que analisaram a matéria-prima para produção de biodiesel, incluindo a soja, mas, principalmente, as matérias-primas alternativas.

As matérias-primas convencionais, que segundo a ANP são mais utilizadas para produção de biodiesel para cada região do Brasil, estão elencadas na Tabela 2. Observa-se que, na maioria das regiões, o óleo de soja é a principal matéria-prima, seguido da gordura bovina e do óleo de algodão.

Tabela 2 - Principais matérias-primas para biodiesel nas regiões brasileiras.

Matéria-Prima (%)	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	98,28	68,41	91,26	61,31	77,82
Gordura Bovina	1,18	31,21	6,66	37,03	16,88
Óleo de Algodão	-	18,28	0,13	0,47	-
Outros Materiais Graxos	-	-	1,74	0,51	2,10
Óleo de Fritura Usado	-	0,04	0,07	0,68	0,12
Gordura de Porco	-	-	0,07	-	3,07
Gordura de Frango	-	-	-	-	-
Óleo de Palma/Dendê	-	0,34	0,06	0,18	-

Fonte: ANP (2016).

É conhecido que a região semiárida do Brasil abrange quase todos os estados da Região Nordeste. É uma região que apresenta boas condições para o cultivo de várias plantas oleaginosas (como soja, algodão, pinhão manso, mamona, entre outras) devido à sua temperatura climática. No Estado da Paraíba, o biodiesel figura-se como uma atrativa aplicação para transformação dessa biomassa em energia, agregando valor a matérias-primas como algodão, pinhão manso, coco, mamona (Lima, 2007; Beltrão, Oliveira e Amorim, 2009; Furlanetto e Santos, 2014).

No gráfico a seguir (Figura 3), é apresentada a participação das principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel para a região Nordeste. Vale ressaltar que, na maioria das regiões do Brasil esse quadro se repete, o óleo de soja é a principal matéria-prima, seguido da gordura bovina e do óleo de algodão.

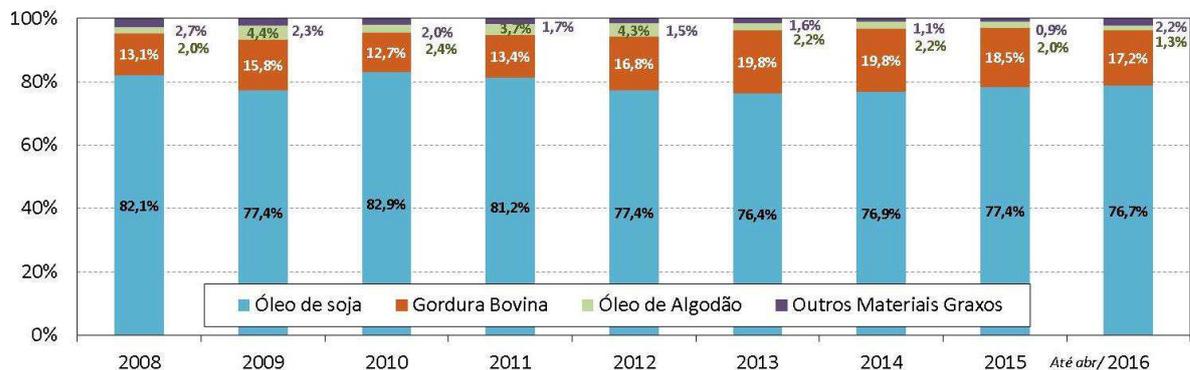


Figura 3 - Participação das matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel na região Nordeste (MME, 2016).

O incentivo às empresas produtoras de biodiesel para comprar matéria-prima do agricultor familiar amplia sua área de atuação (Portal Brasil, 2013). Segundo o então coordenador-geral de Biocombustíveis da Secretaria de Agricultura Familiar (André Grossi), este fato atualmente é uma importante política pública de mercado para a agricultura familiar, de renda e de capacitação tecnológica.

As famílias que participam do PNPB estão localizadas em 16 Estados e podem comercializar sua produção por meio de contratos individuais ou de cooperativas. Essas cooperativas que são aptas a participar do programa, representam mais de dois terços das transações realizadas. Os três Estados do Sul do país, juntos, reúnem mais da metade das famílias participantes, seguido pela região Nordeste, com quase 30 mil famílias. Dentre as matérias-primas adquiridas da agricultura familiar para a produção de biodiesel a soja é a oleaginosa mais

comercializada, representando 96% das transações, seguida por mamona e dendê (Portal Brasil, 2013).

Apesar de a soja ser a principal matéria-prima comercializada pelo programa, algumas culturas como amendoim, gergelim, girassol e o próprio óleo de soja, têm maior valor de mercado. Essas oleaginosas, mesmo sendo vendidas para o PNPB, muitas vezes são utilizadas para fabricação de produtos com maior valor de comercialização, gerando mais renda para a agricultura familiar (Portal Brasil, 2013).

Como ilustra a Figura 4, a soja contribui com mais de 80% do óleo produzido para produção de biodiesel (em nível nacional), e a previsão é de que esta situação não se modificará nos próximos anos. Esta cultura tem uma cadeia produtiva organizada e está no limite da fronteira tecnológica mundial.

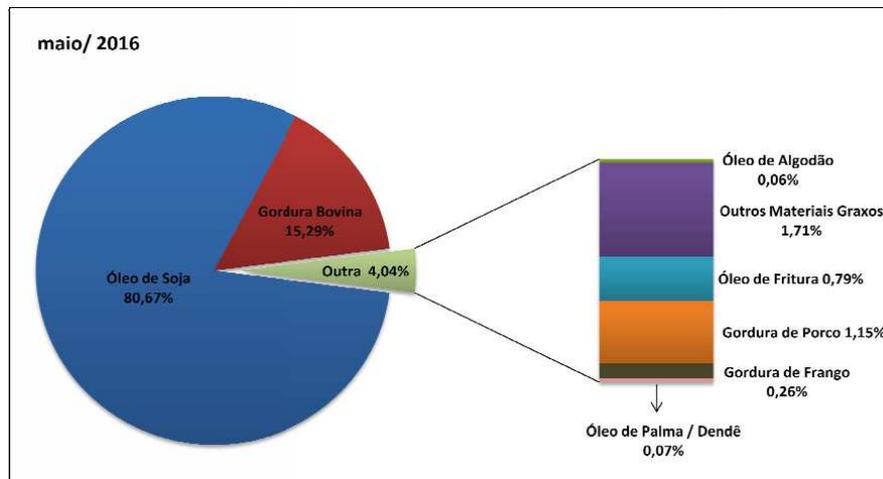


Figura 4 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2016).

Assim, o Brasil reúne amplas possibilidades de exercer maior controle sobre o custo da produção de matéria-prima para indústria de biodiesel, pois dispõe de uma enorme variedade de oleaginosas, em função de diversidades edafoclimáticas (solo e clima). Como pode ser visto, dentre as alternativas tem-se majoritariamente a produção de soja, em que segundo divulgado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), neste presente ano de 2016 a produção da soja nacional será novamente recorde. Os dados do último levantamento sistemático da produção agrícola indicam que devem ser colhidas 101,8 milhões de toneladas em uma área de 33 milhões de hectares. Estimativas do Ministério da Agricultura apontam que a produção brasileira de grãos deve crescer 30% em relação aos níveis atuais e chegar a 255,3 milhões de toneladas na safra 2025/2026. A área total plantada no Brasil, considerando grãos e outros produtos agrícolas, deve passar dos atuais 72,1

milhões de hectares para 83,1 milhões daqui a dez safras. A maior parte dessa expansão ocorrerá na cultura de soja, que deve ganhar 10 milhões de hectares no período.

Segundo a CONAB, a cultura da soja é responsável por 57% da área cultivada do país, e permanecerá como principal responsável pelo aumento de área. A produção de grãos da safra 2015/2016 deve chegar a 209 milhões de toneladas, onde a soja mantém-se na posição de número um entre os produtos agrícolas, aumento de 0,6% (1,3 milhões de toneladas) em relação à safra 2014/2015, que alcançou 207,7 milhões de toneladas. Outras culturas que ampliaram a área foram o trigo (18,4%), arroz (0,2%), feijão (11%), algodão (23,3%), mamona (16,9%), girassol (105,8%) e amendoim (8,1%) (CONAB, 2016).

Numa previsão feita pela Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas (FAO, *Food and Agriculture Organization of the United Nations*), o Brasil vai se tornar o maior produtor de soja do mundo dentro dos próximos dez anos, ultrapassando os Estados Unidos. Segundo o documento publicado por esta organização internacional, a produção brasileira passará de 89 milhões de toneladas, em média, para 136 milhões de toneladas. Caso esse desempenho se confirme, representará uma expansão de 52,8% entre 2015 e 2025. O estudo avalia que a produção da oleaginosa continuará a crescer na América Latina puxada também por outras regiões que não apenas o Brasil (FAO, 2016).

Assim, o biodiesel possui grande importância estratégica para todos os Estados brasileiros. Economicamente porque diminui a demanda pelo diesel de origem fóssil e, portanto, a dependência externa desse derivado de petróleo. Ambientalmente é vantajoso devido à diminuição da emissão dos gases do efeito estufa, quando se considera todo o ciclo de produção e uso do biodiesel e do diesel. E socialmente, por aumentar as possibilidades de geração de emprego e renda em todas as regiões brasileiras, favorecendo a desconcentração urbana e industrial e ampliando as oportunidades para desenvolvimento regional e da agricultura familiar. Diante desta importância e considerando que o percentual de biodiesel na mistura com diesel passou, em curto tempo, a 7% e posteriormente tende a passar a 10%, novos processos são frequentemente propostos para obtenção desse biocombustível.

Visto que a qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de vida de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade. O padrão de qualidade americano, elaborado pela *American Society of Testing and Materials* (ASTM), por intermédio da norma ASTM D6751, e o

estabelecido na União Europeia mediante a norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (CEN) - *Comité Européen de Normalisation*, figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões.

No Brasil, as especificações do B100, misturado com o diesel mineral, estabelecidas pela ANP (Resolução nº 07 de 2008 - RANP 07/08), que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornam os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214, que estabelecem os limites impostos para as propriedades do biodiesel. Para ser aceito como combustível, o biodiesel deve cumprir todas as especificações impostas pelas normas. E isto independe do processo de fabrico e/ou do tipo de matéria-prima utilizada na produção. Atualmente, a especificação estabelecida para a mistura óleo diesel/biodiesel é regida pela Resolução ANP nº 42, de 16.12.2009, que substitui a Resolução ANP nº 15/2006. Por meio desta nova regulamentação da ANP (Resolução nº 42/2009), fica estabelecido o uso obrigatório da nomenclatura "óleo diesel B" em substituição à nomenclatura "mistura óleo diesel/biodiesel".

Dentre os parâmetros que foram instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normatização do diesel de petróleo e os que foram originados de análises dos óleos vegetais que são comumente utilizados na indústria óleo-química. Alguns parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas, muito embora tenham origem na normatização do diesel mineral, fornecem resultados suficientemente esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel. A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme seja as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima, do processo de produção ou dos formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia (Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009).

Contaminantes procedentes da matéria-prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade, glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões e álcool residual. A qualidade do Biodiesel está intimamente ligada ao conteúdo de glicerina, que pode indicar a qualidade do Biodiesel. As especificações constantes nas normas adotadas

pelo Brasil servem de referência para identificar os padrões que o combustível (B100) precisa atender antes de ser usado como combustível ou ser misturado com o Petrodiesel. Portanto, o conhecimento, estabelecimento e aplicação de metodologias oficiais ou alternativas, são assuntos de grande relevância para a qualidade do Biodiesel (Maruta e Paixão, 2012; Daud *et al.*, 2015). Na Tabela 3 estão compiladas algumas das especificações mais relevantes quanto a qualidade do biodiesel exigidas por instrumentos de Lei, como a ANP, ASTM e a EN.

Tabela 3 – Especificações aplicáveis aos padrões de qualidade do biodiesel.

Propriedades	Unidades	ANP 07/2008 BR	ASTM D6751 EUA	EN 14214 UE
Ésteres (mín.)	% (m/m)	96,5	-	96,5
*Massa específica	Kg/m ³	850-900 a 20 °C	-	860-900 a 15 °C
Densidade a 15 °C	g/mL	-	-	0,860
*Viscosidade a 40 °C	mm ² /s	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-5,0
*Água e sedimentos (máx.)	% vol	-	0,05	-
*Ponto de fulgor (mín.)	°C	100	130	120
*Teor de enxofre (máx.)	mg/kg	50	15	10
Resíduo carbono (máx.)	% (m/m)	-	0,5	0,3
*Número de cetanos (mín.)	-	-	47	51
*Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	19 máx.	-	Por região
*Cinzas sulfatadas (máx.)	% (m/m)	0,02	0,02	0,02
Teor água	mg/kg	0,05	0,05	0,05
Contaminação total	mg/kg	24	-	24
*Corrosão ao cobre (3h a 50°C)	Classificação	1 máx.	1 máx.	1 máx.
Índice de acidez (máx.)	mg KOH/g	0,5	0,8	0,5
Índice de iodo (máx.)	g I ₂ /100 g	-	-	120
Estabilidade à oxidação a 110 °C	h	6 mín.	-	6 mín.
Glicerina livre (máx.)	% (m/m)	0,02	0,02	0,02
Glicerina total (máx.)	% (m/m)	0,25	0,24	0,25
Metanol ou etanol (máx.)	% (m/m)	0,2	-	0,2
Teor de fósforo (máx.)	mg/kg	10	10	10
*Destilação (90% vol. recuperados)	% (m/m)	100% - a 0,05	100% - a 0,05	10% residual da destilação 0,3

*Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral.

Fonte: EN (2003); ANP (2008a); ASTM (2015) / Elaboração própria (2015).

Assim, fatores como o tipo e a qualidade da matéria-prima, bem como o processo de fabricação, praticamente definem a qualidade do biodiesel. Desta forma, as pesquisas crescem velozmente na busca por novas rotas e novas fontes de oleaginosas, considerando o teor de ácidos graxos nas matérias-primas, a eficiência na extração e as possibilidades de regionalização da produção. E também com igual peso, cresce a busca por novos catalisadores, que reúnam características diferenciadas e que inclusive possam ser recuperados e reutilizados, a exemplo dos nanomagnéticos. É dentro deste contexto que o biodiesel vem assumindo especial destaque e valorização crescente, na medida em que a sua produção é capaz de harmonizar razões de caráter ambiental, econômica, social e estratégica.

2.3 Principais Processos de Obtenção do Biodiesel

Geralmente, o biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos de cadeia longa (FAME), que é produzida a partir de ácidos graxos livres (FFA), óleos vegetais, gordura animal ou óleos usados, mediante processos de esterificação e/ou transesterificação com álcoois. Desta maneira, o biodiesel é definido como o produto da reação de gordura animal ou vegetal com álcool (transesterificação). Tecnicamente pode-se dizer que dos triacilglicerídeos presentes nestas matérias graxas (óleos vegetais ou gordura de abatedouros), ésteres monoalquílicos (como os ésteres de etila e de metila) são produzidos pela reação com um álcool primário (etanol ou metanol) em meio preferencialmente alcalino. Estes ésteres também podem ser obtidos a partir de ácidos graxos livres, mas, neste caso, a reação é de esterificação, e sua condução deve ser em meio preferencialmente ácido (Soares *et al.*, 2012; Van Gerpen e He, 2014; Zhou *et al.*, 2015).

De forma geral, o Biodiesel é o produto de uma transformação química de um óleo ou gordura vegetal ou animal, por adição de um álcool simples (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (sendo os mais comuns o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH), muito embora os catalisadores sólidos heterogêneos sejam os que oferecem as vantagens mais expressivas em sua utilização). Este processo de transformação química é denominado por transesterificação (Figura 5), dado produzir ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e glicerol (subproduto).

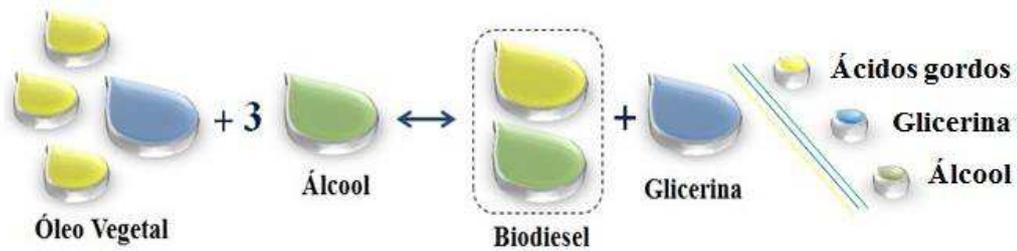


Figura 5 - Reação de transesterificação de um óleo vegetal (Autoria própria, 2014).

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

O biodiesel sendo combustível renovável, pode ser obtido por diferentes processos, seja em escala laboratorial ou industrial, usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, destacando-se, a esterificação, a transesterificação, hidroesterificação e o craqueamento térmico. Entretanto, no processo de craqueamento são obtidos, majoritariamente, hidrocarbonetos (bio-óleo) e nos demais processos, obtêm-se monoésteres alquílicos de ácidos graxos.

Esterificação é a denominação dada à reação que envolve a obtenção de ésteres (biodiesel) a partir de álcoois e ácidos graxos ou seus derivados. A transesterificação consiste na reação química de triacilglicerídeos (óleos e gorduras vegetais ou animais, em que os ácidos graxos formam ésteres com o glicerol) com álcoois (metanol ou etanol), na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo do etanol ou metanol. A glicerina é um subproduto da reação, que deve ser purificada antes da venda para aumentar a eficiência econômica do processo. A hidroesterificação por sua vez é um processo que permite a utilização de qualquer óleo ou gordura, independente da sua acidez e umidade. Por fim, o craqueamento catalítico ou térmico

refere-se ao processo que provoca a quebra de moléculas por aquecimento a altas temperaturas, originando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo.

2.3.1 Esterificação

Os ésteres orgânicos são de considerável interesse econômico devido às suas diversas aplicações, como solventes, extratores, plastificantes, lubrificantes, aditivos para lubrificantes e até mesmo, no caso de alguns ésteres voláteis, como compostos aromáticos em perfumes, cosméticos e alimentos. Logo, qualquer progresso alcançado na metodologia da esterificação representa grande valia econômica.

O processo de esterificação consiste na obtenção de ésteres, a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido (ácido graxo) por um radical alcóxila (-OR) de álcool de cadeia curta em presença de um catalisador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Esta reação de um ácido carboxílico com um álcool é reversível, havendo eliminação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise (Suarez e Meneghetti, 2007; Zanuttini, Pisarello e Querini, 2014).

Detalhando melhor a esterificação, é conhecido que nesta reação os ácidos carboxílicos reagem com um monoálcool produzindo um éster mais água. Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool. Segundo Stacy, Melick e Cairncross, 2014, a presença de água geralmente limita a conversão que pode ser alcançada, e a sua contínua eliminação tem demonstrado aumentar expressivamente os rendimentos. A água diminui consideravelmente o rendimento da esterificação, uma vez que essa reação ocorre em equilíbrio e a água irá deslocar este equilíbrio no sentido contrário à produção de biodiesel.

O processo de esterificação ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular, sendo metanol o mais usado devido ao seu preço. O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro, porque geralmente a água pode ser retirada

do sistema reacional. Em razão disto, o estudo da esterificação é de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores.

Em particular, o estudo da esterificação de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta é de extrema importância, devido à presença, em proporções notáveis, deste tipo de ácido carboxílico nos óleos de baixo custo (óleos residuais de cozinha, gordura animal e óleos não comestíveis) utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel. Isto porque neste caso particular, a utilização de matérias-primas de baixo custo, que por sua vez possuem elevado teor em ácidos graxos (de até 40% em alguns casos), conduz à formação de sabões, o que aumenta consideravelmente os custos de separação do biodiesel (Alegria e Cuellar, 2015).

2.3.2 Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é o processo para transformar triacilglicerídeos em combustível, que envolve a reação destes com monoalcoóis de cadeias curtas, geralmente metanol ou etanol em presença de catalisador, tipicamente um ácido ou uma base forte, dando origem a monoésteres de ácidos graxos (Stojković *et al.*, 2014; Corazza, Fouad e Chapman, 2015). Conforme Gomes Filho *et al.* (2015), a produção industrial brasileira do biodiesel baseia-se na transesterificação de óleos vegetais com hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, na presença de um álcool (etanol).

O processo global é uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis nas quais diacilglicerídeos (ou diglicerídeos) e monoacilglicerídeos (ou monoglicerídeos) são formados como intermediários. No primeiro passo, há a conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos. Em seguida, ocorre a conversão dos diacilglicerídeos em monoacilglicerídeos, que por sua vez são convertidos em glicerol, liberando uma molécula de éster metílico (se o álcool utilizado for o metanol) para cada etapa anterior (Camargos, 2005; Meneghetti, Meneghetti e Brito, 2013).

Vários são os parâmetros que influenciam na reação de transesterificação, tais como: o tipo de álcool, a razão molar de óleo vegetal/álcool, o tipo de catalisador (ácido ou básico) e quantidade utilizada, temperatura, pureza de reagentes (principalmente o conteúdo de água) e acidez dos óleos vegetais, tempo de reação, entre outros (Marciniuk, 2007).

2.3.3 Esterificação versus Transesterificação

Comercialmente, o biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gordura animal. Estas reações são conduzidas na presença de catalisadores alcalinos ou ácidos, no caso da transesterificação, e de catalisadores ácidos, no caso da esterificação. O uso de cada reação dependerá, principalmente, da qualidade do óleo vegetal ou da gordura animal, ou seja, do teor de ácidos graxos e do teor de água. Moeinpour e Khojastehnezhad (2015) relataram que dentre outras reações químicas utilizadas nos processos catalíticos, a esterificação de ácido carboxílico com álcool e a transesterificação de óleos graxos com álcool, são importantes para a pesquisa acadêmica, mas também para a produção industrial.

Entretanto, vale ressaltar que as reações de esterificação e transesterificação podem ser conduzidas na ausência de catalisadores, porém o tempo e o custo energético envolvidos para a finalização destas reações as tornam inviáveis (Otera e Nishikido, 2010; Veljković, Stamenković e Tasić, 2014). É importante relatar também que nos processos que fazem uso de catalisadores, a qualidade e o tipo destes, influenciam diretamente no produto final obtido, por exemplo, autores como Poonjarernsilp, Sano e Tamon (2015) abordaram que uma reação de saponificação indesejada pode ser evitada usando catalisadores heterogêneos ácidos. Estes catalisadores permitem a transesterificação de triacilglicerídeo contendo elevados teores de ácidos graxos, e podem proporcionar a possibilidade de realizar as reações de esterificação e transesterificação simultâneas. Na verdade, tanto a esterificação quanto a transesterificação, podem ser catalisadas utilizando catalisadores sólidos ácidos, por intermédio de uma única reação (Zhou *et al.*, 2015).

Basicamente, a diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada. A transesterificação exige fontes lipídicas refinadas (Ong *et al.*, 2014; Ramos *et al.*, 2014), de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite o uso de fontes lipídicas de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal. Quando o teor de ácidos graxos da matéria-prima é elevado pode-se proceder com a neutralização dos ácidos graxos ou com a reação de esterificação seguida de transesterificação (Borges e Díaz, 2012; Chai *et al.*, 2014).

Os autores Boz, Degirmenbasi e Kalyon (2015) quando utilizaram reações simultâneas de esterificação e transesterificação do óleo de cozinha usado, na presença de metanol para produção de biodiesel, relataram que a água gerada a partir da esterificação dos ácidos graxos livres levou à hidrólise de triglicerídeos e reduziu a produção de biodiesel, enfatizando assim a necessidade para a remoção da água durante a esterificação, concomitantemente ocorreu a transesterificação dos triglicerídeos dos ácidos graxos livres em excesso presentes, para a produção de biodiesel.

Em virtude disto, triacilglicerídeos residuais podem constituir uma matéria-prima alternativa para processos industriais de geração de biocombustíveis, em função do baixo custo e pela sua sustentabilidade, ao minimizar o potencial de poluir o meio ambiente. A esterificação além de agregar valor a fontes lipídicas de baixo valor econômico e, em alguns casos, considerados resíduos contaminantes do meio ambiente, permite a inserção de novas matérias-primas na cadeia produtiva do biodiesel que representarão uma nova fonte de renda para cooperativas, comunidades carentes, pequenos e médios empresários (Oliveira *et al.*, 2014).

Tanto a reação de esterificação quanto a de transesterificação, são controladas por diversas variáveis, tais como temperatura, razão óleo:álcool, tipo e quantidade de catalisador, tempo da reação, qualidade da matéria-prima, entre outras, influenciam a obtenção do produto final que é o biodiesel. A temperatura, razão molar e a quantidade de catalisador, geralmente, são as variáveis de maior influência nas reações de esterificação e transesterificação. Entretanto, a presença de água, o tipo do álcool e a agitação também são fatores que influenciam os resultados finais destas reações. Desta forma, avaliar como estas variáveis influenciam as reações é de suma importância, uma vez que o custo final do biodiesel é uma das principais preocupações nas biorrefinarias (Al-Hamamre e Yamin, 2014; Liu *et al.*, 2014; Thliveros, Uçkun e Webb, 2014).

Sendo as reações de esterificação e transesterificação reversíveis, uma quantidade mínima de álcool é requisitada para que a reação tenda à formação do biodiesel, assim a razão molar de óleo e álcool utilizado nestes processos reacionais destaca-se como uma variável de suma importância na obtenção de biodiesel. Do ponto de vista estequiométrico, a reação de esterificação, exige 1 mol de álcool para cada 1 mol de ácido graxo. Entretanto, para que elevadas conversões sejam alcançadas faz-se necessário utilizar razão molar óleo:álcool em excesso, de 1:6 a

1:12. Por outro lado, a reação de transesterificação exige a presença de 3 moles de álcool frente a 1 mol de óleo.

Todavia, uma razão de óleo e álcool muito elevada (>1:15) pode interferir na separação do produto final do glicerol, no caso da reação de transesterificação. Por outro lado, para a reação de esterificação pode ocorrer a solubilização do éster no meio e a hidrólise parcial do éster (Murugesan *et al.*, 2009).

O efeito de diluição foi observado por Silva *et al.* (2014), quando estudaram a esterificação metílica do óleo de soja na presença do nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. O efeito de diluição foi observado a temperatura de 140 °C ao se elevar a razão molar de 1:6 para 1:12.

Além da razão molar óleo:álcool, o tipo de álcool utilizado deve ser levado em consideração nas reações de esterificação e transesterificação. Do ponto de vista comercial, os alcoóis metílicos e etílicos são os mais utilizados para a produção de biodiesel, tanto em laboratório de pesquisa e processo da indústria devido à sua elevada reatividade. Contudo, o propanol, butanol, entre outros, podem ser utilizados na obtenção do biodiesel.

O baixo custo do metanol torna a principal opção para a reação de esterificação e transesterificação em escalas comerciais em todo o mundo. No entanto, o metanol é derivado principalmente de fontes à base de petróleo e tem propriedades tóxicas. Em contraste, o etanol é menos tóxico e derivado de fonte renovável, e tem o poder de dissolução superior para óleos e produz biodiesel com melhores propriedades do combustível (por exemplo, maior densidade de energia, maior número de cetano e estabilidade de oxidação mais forte (Stamenković, Veličković e Veljković, 2011).

Contudo, o etanol encontra alguns problemas no processo produtivo, pois os ésteres etílicos apresentam maior dificuldade de formação quando comparados com os ésteres metílicos, o biodiesel produzido do etanol possui a viscosidade cinemática maior que o biodiesel produzido de metanol. Durante a reação de transesterificação pode haver a formação de emulsões, devido a não miscibilidade do etanol e metanol com os triacilglicerídeos. Contudo, no caso da transesterificação conduzida na presença de metanol, a emulsão é rapidamente quebrada, formando assim as duas fases distintas (glicerol e éster metílico) ao término da reação. Por outro lado, a transesterificação conduzida na presença de etanol a emulsão é muito estável, o que dificulta a separação e purificação dos ésteres (Murugesan *et al.*, 2009). Conforme

Demirbas (2008) quanto maior a cadeia molecular do álcool utilizado nas reações de esterificação e transesterificação menor conversão em biodiesel. Quando a cadeia molecular aumenta a quebra da molécula do triacilglicerídeo, em éster e glicerol, é menos eficiente.

Entretanto, buscar a viabilização do etanol na cadeia produtiva do biodiesel, fundamenta-se no fato do Brasil ser um dos maiores produtores mundiais deste álcool e na baixa toxicidade do álcool etílico com relação ao metanol. Por exemplo, tendo em vista o aumento da solubilidade de um componente em um determinado processo termodinâmico, pode-se variar parâmetros durante o processo, como o aumento da pressão e da temperatura ou mesmo a adição de um co-solvente para a mistura. Por definição, um co-solvente é uma substância que apresenta solubilidade completa em ambos, soluto e solvente, e melhora a solubilidade global do sistema, assim, apesar de algumas desvantagens do etanol, tais artifícios podem viabilizar a sua utilização.

Vale ressaltar que alguns estudos têm demonstrado que o biodiesel é capaz de solubilizar óleos e álcoois em proporções e temperaturas operacionais adequadas. Logo, o biodiesel em conjunto com o etanol pode ser um viável co-solvente para ser utilizado em processos de extração de óleos (Silva *et al.*, 2013; Dagostin, Carpiné e Corazza, 2015). A fim de verificar a viabilidade do uso do etanol hidratado em extração de soja, Dagostin, Carpiné e Corazza (2015), realizaram ensaios utilizando 96% de etanol (como solvente), em temperatura de 55 °C e razão molar entre solvente e soja de 4:1. O tempo de extração do óleo foi de 3 h, usando diferentes quantidades de biodiesel como co-solvente, adicionado ao etanol. Outros autores como Dagostin *et al.* (2015), obtiveram nos resultados de suas pesquisas com ésteres etílicos de ácidos graxos de soja (biodiesel etílico), 97,6% de teor ésteres. O etanol anidro (> 99,8%) e etanol hidratado (96%).

A agitação do sistema reacional também é de fundamental importância para que elevadas conversões sejam alcançadas. Meher, Dharmagadda e Naik (2006) conduziram a reação de transesterificação o óleo de *Pongamia pinnata* com três velocidades (180, 360 e 600 rpm) e constataram a 180 rpm que a reação foi incompleta, conversão inferior a 80%, e a 360 e 600 rpm o percentual de conversão foi o mesmo, cerca de 95%.

Contudo, algumas reações conduzidas na ausência de agitação têm-se apresentado promissoras. Silva *et al.* (2010) ao estudarem as reações de hidrólise e esterificação do óleo de algodão na presença de catalisador heterogêneo 5%MoO₃-

MCM-41, obtiveram elevados percentuais de conversão. A hidrólise conduzida neste estudo foi realizada a 220 °C por 2 horas, tendo razão molar de óleo:água de 1:15, e com 2% de catalisador. Ao término da reação o índice de acidez do óleo de algodão foi 290 vezes superior ao valor inicial de 0,22 mg KOH g⁻¹. Por outro lado, a reação de esterificação metanólica foi conduzida a 160 °C por 2 horas, com razão molar de 1:9, e 2% de catalisador. Neste estudo, a conversão foi superior a 80%.

Quanto ao tempo do processo, geralmente, a conversão dos triacilglicerídeos em biodiesel aumenta à medida que o tempo de reação se prolonga. Contudo, com o decorrer do tempo reacional a reação tende ao equilíbrio, estabilizando assim a conversão.

Thiruvengadaravi *et al.* (2012) estudaram as reações de esterificação e transesterificação metílica do óleo de karanja a 60 °C com razões molares de 1:3 a 1:15 na presença da zircônia sulfatada, por 2 horas. No estudo os autores verificaram a dependência direta da reação com a razão molar e a quantidade de catalisador. Os autores concluíram que ao aumento da razão molar até 1:15 resultava em mais de 90% de conversão dos ácidos graxos em ésteres na reação de esterificação. Com relação ao tempo e quantidade dos catalisadores foi observado que o incremento destes promovia, também, elevadas conversões.

Assim, as reações de esterificação e transesterificação possuem um papel importante na obtenção de vários insumos necessários à nossa sociedade atual, como biocombustíveis. Existem muitas outras aplicações para essas reações químicas extremamente versáteis, e estudos científicos ou técnicos dos processos que envolvam as mesmas, são sempre de grande valor. Estes podem abranger, além do desenvolvimento de catalisadores, a investigação de matérias-primas alternativas que garantam à sustentabilidade dos processos industriais e permitam a obtenção de produtos feitos “sob medida” para atender às exigências mercadológicas e às especificações técnicas.

Ainda dentro desta abordagem, como já mencionado, a produção do biodiesel é feita a partir da mistura de óleo vegetal ou gordura animal com um álcool. Para que esta mistura dê origem ao biodiesel se utilizam os catalisadores, que aceleram a reação química envolvida na catálise (esterificação e/ou transesterificação). Logo, o estudo voltado para o desenvolvimento de catalisadores tem expressiva importância.

2.3.4 Catalisadores

É conhecido que para obtenção de biodiesel, faz-se necessário o uso de catalisadores homogêneos. Entretanto a remoção deste catalisador após reação é tecnicamente difícil e uma grande quantidade de água de rejeito é produzida. Daí o interesse em substituí-los por catalisadores sólidos heterogêneos, uma vez que estes últimos são de procedimentos operacionais mais fáceis, possibilitam menor contaminação do produto e coprodutos, maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, possibilidade de regeneração e reutilização (diminuição os problemas de corrosão), e reduzirem significativamente a poluição ambiental.

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes formam um sistema polifásico, no qual o catalisador constitui uma fase e os reagentes constituem uma ou mais fases distintas. Desta maneira o catalisador e os reagentes estão limitados por superfícies de separação. Em vista disso, a capacidade do catalisador de adsorver os reagentes em sua superfície tem expressiva importância, do que decorre o emprego de catalisadores com elevada área de superfície afim de aumentar a área de contato (catalisador/reagentes).

Na catálise heterogênea, também chamada de catálise de superfície, os reagentes ligam-se quimicamente a superfície do catalisador. Assim, a velocidade da reação é acelerada por dois fatores: pela elevada concentração dos reagentes na superfície do catalisador e pela forma ativada que os reagentes se encontram. Os reagentes ligam-se a superfície do catalisador pelos sítios ativos, que são os átomos ou grupo de átomos que participam efetivamente da reação. No caso dos catalisadores sólidos, apenas átomos ou grupo de átomos superficiais, acessíveis as moléculas dos reagentes, constituem-se em sítios ativos.

Então, a catálise da reação pode ser ácida ou básica, e os catalisadores ácidos e básicos podem ser homogêneos (na qual toda reação ocorre numa só fase, como ilustrado na Figura 6a) e heterogêneos (na qual a reação ocorre em interfaces entre fases, como ilustrado na Figura 6b). A diferença entre os catalisadores vai definir a quantidade de água a ser utilizada na etapa de purificação do biodiesel. O tipo de catalisador empregado é um fator determinante na velocidade da reação, assim como na taxa de conversão e também na possível reação entre o catalisador (hidróxido) e ácidos graxos.

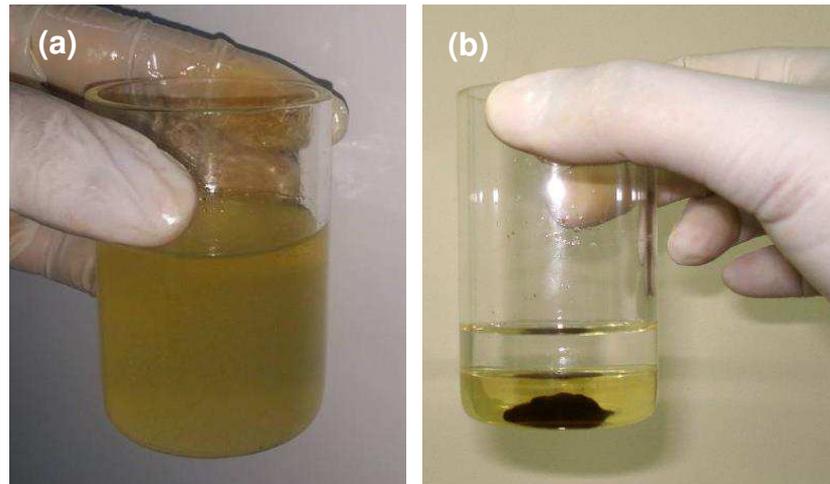


Figura 6 - Fotografias da mistura para reação de biodiesel, envolvendo: (a) Catalisadores Homogêneos e (b) Catalisadores Heterogêneos (Autoria própria, 2015).

Apesar da maior preferência quanto ao uso de catalisadores homogêneos na obtenção de biodiesel, há alguns pontos negativos, e encontram-se nas limitações da infraestrutura a ser utilizada, na qualidade da matéria-prima, nos custos com energia, na obtenção dos insumos e na geração de efluentes. Os catalisadores homogêneos são normalmente limitados a processos em batelada, o que acarreta na adição de etapas no processo de produção, as quais requerem tempo e custo. Estas etapas incluem pré-tratamento do óleo, no caso da transesterificação, separação do biodiesel do glicerol bruto, múltiplas etapas de lavagem induzindo perda do catalisador, neutralização dos efluentes gerados, entre outros agravantes (Jothiramalingam e Wang, 2009). No caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico ou sulfúrico, compromete a infraestrutura da biorrefinaria, devido à corrosão dos reatores e tubulações. Somado a isto, tem-se a grande quantidade de efluentes gerados, após a etapa de lavagem do biodiesel, para serem tratados.

Conforme Poonjarernsilp, Sano e Tamon (2015), especialmente, a geração de subprodutos indesejáveis pode constituir um problema sério. Por exemplo, quando são utilizados catalisadores homogêneos básicos, é produzido sabão (glicerol). Além disto, devido à natureza corrosiva de ácidos e bases fortes, os catalisadores devem ser removidos do biodiesel por múltiplos passos de lavagem, que requerem uma quantidade significativa de água, juntamente com a perda de catalisador. Assim, é importante desenvolver um novo processo catalítico que possibilite produzir o biodiesel de forma eficaz, a partir de matéria-prima contendo grandes quantidades de ácidos graxos.

Desta forma, os catalisadores heterogêneos tem sido alvo de diversas pesquisas desenvolvidas, por causa da melhoria provida ao produto final por não produzirem emulsões, a redução de problema com corrosão, a facilidade na sua remoção, gerar menos efluentes químicos e permitir o uso de matérias-primas com distintas características (Wei, Xu e Li, 2009; Ramos *et al.*, 2014; Xie e Fan, 2014). Autores como Yi *et al.* (2015), relataram que o uso de catalisadores heterogêneos ácidos é bastante benéfico em múltiplos pontos de vista, e isto provém da comparação da viabilidade econômica e técnica em comparação aos catalisadores homogêneos, além da exequibilidade em diferentes processos de produção de biodiesel.

Em por menores, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel, e conforme Takase *et al.* (2014), estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted. De acordo com Di Serio *et al.* (2008), os catalisadores heterogêneos ácidos e básicos podem ser classificados em catalisadores de Lewis ou Brønsted, embora em muitos casos os dois tipos de sítios possam estar presentes, o que dificulta avaliar a relativa importância destes.

Muitos óxidos metálicos, incluindo os óxidos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e óxidos dos metais de transição, foram aplicados na obtenção de biodiesel. Estes óxidos ainda podem apresentar características de catalisadores Lewis ou Brønsted. Autores como Sani, Daud e Abdul Aziz (2014) relataram que normalmente a força e a concentração dos sítios catalíticos, a área de superfície e a porosidade (morfologia) do catalisador, são as variáveis mais expressivas utilizadas na descrição de catalisadores sólidos ácidos. A manipulação destas propriedades pode levar ao aumento da atividade e seletividade do produto.

Além dos óxidos metálicos têm-se ainda os materiais zeolíticos, argilas, heteropoliácidos, resinas básicas e ácidas, óxidos de metais mistos, entre outros, que também podem apresentar sítios de Lewis ou Brønsted (Yan *et al.*, 2010; Wu *et al.*, 2014). Diversos destes catalisadores sólidos heterogêneos (básico e ácidos) já foram sintetizados e avaliados na obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gordura animal, porque reduz eficazmente o custo de purificação do biodiesel, devido à facilidade de separação e expressivo potencial para reutilização.

Segundo Sani, Daud e Abdul Aziz (2014), os catalisadores ácidos homogêneos recebem ampla aceitação por causa de suas taxas de reação rápida. No entanto, os custos de pós-produção incorridos da extinção de água, geração de águas residuais e perda de catalisadores, levou à procura de alternativas. Recentemente, a base de produção heterogênea catalisada para biodiesel também ganhou a atenção da maioria dos pesquisadores. Isso porque o processo tem minimizado os problemas da catálise homogênea em termos de regeneração catalítica e reciclagem em processos contínuos. No entanto, apesar desses avanços, o objetivo final de produzir biodiesel a um custo acessível ainda está para ser realizado. Além disso, o processo requer matérias-primas refinadas que representam 88% dos custos da produção final. Assim, o foco de muitos esforços de investigação é para a concepção racional e o desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos na finalidade de reduzir os custos de produção do biodiesel.

Diante disto, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a obtenção de biodiesel é o grande desafio das indústrias químicas e centros de pesquisa, os quais procuram desenvolver novos materiais que sejam seletivos, de fases altamente dispersas, que resultem em altas conversões e possuam superfícies ativas. Tanto é assim que as pesquisas para obtenção de catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos visando uma expansão da área superficial tornou-se o atual desafio da comunidade científica e empresarial (Chaturvedi, Dave e Shah, 2012; Ong *et al.*, 2014).

Devido a isto, diversos estudos se concentram na redução do tamanho da partícula destes materiais, até uma escala nanométrica. Assim, a nanociência é a principal responsável por tais desafios, uma vez que visa à manipulação de estruturas em nanoescala e a integração destas para formar nanocatalisadores com distintas aplicações. Hernández-Hipólito *et al.* (2014) relataram que os catalisadores nanoestruturados têm atraído uma atenção especial, pois é sabido que a atividade do catalisador heterogêneo é dependente da sua área de superfície. Materiais cataliticamente ativos reduzidos à nanoescala (1-100 nm) podem apresentar uma relação superfície/volume muito maior em comparação com as suas propriedades na macroescala.

Semelhantemente, Moshfegh (2009) e Ong *et al.* (2014) relataram que os nanocatalisadores proporcionam um aumento da razão área superficial/volume,

levando a elevadas atividades catalíticas, quando comparados aos tradicionais catalisadores com largos cristais, resultando assim em alta reatividade química.

São diversos os tipos, a forma de obtenção e as aplicações dos catalisadores nanométricos, contudo, destacam-se os nanocatalisadores MFe_2O_4 ($M = Ni, Zn, Cu, Co, Mn$), MAI_2O_4 ($M = Ni, Zn, Cu, Co$), ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , zeólitas, nanotubos de carbonos, entre outros. Em particular as nanopartículas magnéticas (NPM's), inseridas nesse grupo de materiais, têm-se apresentado como materiais promissores devido a suas diversas aplicações, que estão ligadas as suas propriedades de características.

Dentre os catalisadores nanométricos (sólidos heterogêneos), os óxidos metálicos ferrimagnéticos (material cerâmico) representam uma importante classe de compostos e, entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Além destas características, as ferritas em escala nanométrica, apresentam elevada área superficial, favorecendo um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador.

Segundo Guo *et al.* (2012), o diferencial atrativo nas NPM's é a elevada área superficial desses materiais, a facilidade de recuperação mediante o emprego de campo magnético, o reuso e a presença de sítios ativos básicos ou ácidos.

Estas características têm colocado este tipo de material magnético como um grupo de materiais largamente utilizado como catalisadores em processos para obtenção de biocombustíveis, tais como, bioetanol, bio-óleo, hidrogênio e como novos catalisadores para produção de biodiesel.

2.4 Nanoferritas: Obtenção e Influência do Magnetismo na Catálise para Biodiesel

2.4.1 Obtenção

Normalmente no processamento industrial de ferritas é utilizado o método cerâmico convencional, que provêm da mistura de óxidos metálicos (síntese estequiométrica) em altas temperaturas, mediante moagem de alta energia (em

moinhos de bolas) (Mirzaee *et al.*, 2008). Esse método envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (1000 a 1500 °C) entre óxidos ou carbonatos constituintes, onde para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Mesmo sendo simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas (presença de fases não desejadas), pouca homogeneidade e alteração na estequiometria do produto final (Costa, 2002; Pessoa *et al.*, 2008). Porém, muito embora o referido método não permita um controle químico de boa qualidade, ele é adequado para a produção em grandes quantidades de ferritas.

Em escala de laboratório, vários métodos de síntese química são conhecidos para obtenção de ferritas, com ou sem dopantes, objetivando o desenvolvimento de novos materiais ou a otimização das características dos materiais já existentes. Dentre os mais relevantes estão: método do precursor polimérico (método Pechini) (Gerasimov, Isupova e Tsybulya, 2015; Gharagozlou e Bayati, 2015), co-precipitação (Azab, Helmy e Albaaj, 2015; Zaharieva *et al.*, 2015), reação de combustão (Costa, Kiminami e Morelli, 2009; Dantas *et al.*, 2013; Judith Vijaya, Sekaran e Bououdina, 2015), sol-gel autocombustão (Alamolhoda *et al.*, 2015; Baykal *et al.*, 2015), sol-gel (Hong *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2015), e o método convencional de mistura de óxidos cerâmicos (reação no estado sólido) (Zhao, Lv e Shen, 2009; Gao, Zhang e Guo, 2015).

Em todos estes métodos utilizados para síntese das ferritas, o objetivo central é o desenvolvimento de novos materiais ou a otimização das características dos materiais já existentes, visando primordialmente à investigação das propriedades elétricas e magnéticas destes materiais após tratamento de sinterização. No entanto, a análise e avaliação das propriedades mencionadas destes materiais (pós) como sintetizados (sem posterior sinterização) não são encontradas facilmente em publicações, pois ainda não são expressivos os estudos das ferritas neste âmbito, e os que são publicados dizem respeito a resultados apenas preliminares das sínteses destes materiais. Ademais, quando se trata da síntese de ferritas para aplicação especial na catálise para produção de biodiesel, o leque de publicações se restringe ainda mais (Dantas, 2012).

Dentre os métodos mencionados, a síntese de combustão é uma técnica atraente para sintetizar uma ampla variedade de materiais avançados, incluindo pós (produtos cerâmicos), compostos intermetálicos, compósitos e materiais

funcionalmente classificados. Segundo Mukasyan, Rogachev e Aruna (2015), este método consiste numa reação exotérmica que emite onda de incandescência de combustão, com capacidade de auto propagar-se em meios heterogêneos originando a produção de materiais sólidos com as microestruturas desejadas, bem como as propriedades físicas e químicas esperadas. O método foi descoberto no final dos anos sessenta na antiga União Soviética (Merzhanov, Shkiro e Borovinskaya, 1967; Merzhanov e Borovinskaya, 1972). A história desta descoberta e o desenvolvimento de suas aplicações tecnológicas têm sido descritos em inúmeros livros e revistas (Merzhanov, 1990; Hlavacek, 1991; Varma *et al.*, 1998; Rogachev e Mukasyan, 2015). O método é vividamente descrito nas memórias de Alexander G. Merzhanov, que é um dos fundadores da síntese de combustão (Merzhanov, 2012).

Outrossim, a síntese por reação de combustão, dentre os métodos químicos citados, tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos incluindo as cerâmicas magnéticas, visto fornecer a obtenção destes de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial e um alto grau de pureza (monofásicos), homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com uma boa cristalinidade.

Por meio da reação de combustão pode-se realizar a preparação de pós em bateladas em escala piloto (Costa, Kiminami e Morelli, 2009). Semelhantemente, Xanthopoulou (2010) relatou que a reação de combustão é um método econômico, devido ao seu caráter exotérmico, os equipamentos para este processo serem simples, a reação demandar pouco tempo e permitir a obtenção de materiais monofásicos.

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes (sais metálicos) e um complexante orgânico (reductor ou combustível) (Jain, Adiga e Pai Verneker, 1981; Guo *et al.*, 2009), gerando nanomateriais (óxidos) para diversas aplicações. A proporção entre os sais e o agente complexante são calculados de acordo com as valências dos elementos reagentes de forma a se obter uma razão molar oxidante/reductor igual a 1 (Sutka e Mezinskis, 2012).

Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e, baixas temperaturas são suficientes para fundi-los,

possibilitando uma excelente homogeneização da solução (Jain, Adiga e Pai Verneker, 1981). Desta forma, o sucesso do presente processo pode ser conseguido mediante a utilização de um combustível adequado ou agente de complexação, como por exemplo, a ureia (Seyyed Ebrahimi *et al.*, 2014; Dantas *et al.*, 2016a), o ácido cítrico (Hankare *et al.*, 2015), a glicina (Leal *et al.*, 2011), e um oxidante, por exemplo, os nitratos (Dantas *et al.*, 2015), onde ocorre entre eles a já mencionada reação redox. Daí, sob condições experimentais, espera-se que os teores de aminoácidos atuem como combustível, enquanto que os íons dos nitratos como oxidantes durante toda a reação de combustão.

O método de combustão é autossustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo (Costa, Kiminami e Morelli, 2009).

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

Além do mais a produção de nanoferrita, especificamente de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em escala piloto de bateladas já é uma realidade e o processo encontra-se consolidado conforme o estudo de Vieira *et al.*, 2014.

A produção desta nanoferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pode ocorrer em várias bateladas diferenciadas, 2, 10, 30, 100, 200 g/batelada e a quantidade de produto reacional altera as condições da cinética da reação gerando temperaturas de combustão diferenciadas, o que modifica a morfologia do produto, especialmente quando se detém a sua área de superfície (Costa e Kiminami, 2012). Em torno disto, como a área de superfície é uma propriedade extremamente importante na catálise, pretende-se nesta tese avaliar o uso deste produto ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) como catalisador para produção de biocombustível, a saber, o biodiesel.

Nesta última década, a literatura vem reportando a utilização de diferentes sistemas de ferritas obtidas por distintos métodos de síntese química, em variados campos na área de catálise, tais como no campo da fotocatálise, no deslocamento de vapor d'água (WGSR, *Water-Gas Shift Reaction*), na oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX, *Preferential Oxidation*) e na oxidação seletiva de CO₂. Logo, a avaliação inovadora do desempenho de nanoferritas no campo da catálise para produção de biodiesel é, sem via de dúvidas, um importante campo de aplicação para se avaliar o desempenho das ferritas Ni-Zn obtidas por reação de combustão.

Sutka e Mezinskis (2012) relataram que a reação de combustão é um processo de síntese de catalisadores que possui influência de diversas variáveis, tais como o mecanismo do aquecimento, temperatura de síntese, quantidade e tipo do agente complexante (combustível), aditivos, atmosfera e balanço de oxigênio.

Na reação de combustão o mecanismo de aquecimento e a temperatura possuem influência direta nas características estruturais e morfológicas dos nanomateriais obtidos. Conforme seja o mecanismo de aquecimento, por micro-ondas ou por intermédio de resistências elétricas, as características morfológicas e estruturais do material sintetizado são diretamente afetadas.

Logo, fica evidenciado a complexidade das variáveis que controlam a síntese por reação de combustão e a necessidade de estudá-los. Entretanto, a viabilidade técnica e econômica, na produção de nanocatalisadores ativos para a obtenção de biocombustíveis, torna atraente esta rota de síntese porque a técnica permite a obtenção rápida de nanocatalisadores e sem múltiplas etapas no procedimento.

As ferritas em geral, enquanto catalisadores sólidos nanomagnéticos, podem ser facilmente separados dos reagentes por um campo magnético externo (ímã), o qual pode efetivamente evitar a perda do catalisador e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação. Tais tipos de catalisadores nanomagnéticos tem atraído cada vez mais a atenção dos pesquisadores nos últimos anos. Alguns trabalhos reportam que as partículas magnéticas de Fe₃O₄ (magnetita) foram utilizadas para imobilizar a lipase como catalisador para a produção de biodiesel, os resultados evidenciaram não só a alta atividade catalítica, mas também as vantagens da fácil separação e reutilização do catalisador (Ying e Chen, 2007; Xie e Ma, 2009).

2.4.2 Magnetismo nos Nanocatalisadores Cerâmicos Tipo Espinélios

Cristalograficamente as cerâmicas magnéticas (nanoferritas) são classificadas em dois grupos com relação ao sistema cristalográfico e com relação ao tipo de magnetismo. Com relação ao tipo de sistema cristalográfico as ferritas podem ser cúbicas e hexagonais, dando origem aos subgrupos: (1) estrutura tipo granada, com fórmula geral $5\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{Me}_2\text{O}_3$, onde Me_2O_3 = óxido metálico de terras raras [exemplo, a granada de ítrio e ferro $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG, *Yttrium Iron Garnet*), sendo que o ítrio não contribui para magnetização]; (2) estrutura tipo espinélio, com fórmula geral $1\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal de transição (exemplo, a magnetita FeFe_2O_3); (3) estrutura tipo hexagonal, com fórmula geral $6\text{Fe}_2\text{O}_3:1\text{MeO}$, onde MeO = óxido de metal divalente, grupo IIA da Tabela Periódica (exemplo, a ferrita de bário, $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) (Buchanan, 1991).

Quanto ao magnetismo, as ferritas são classificadas como magnetos duros (*hard*), intermediários (meios de gravação) e moles (*soft*) (Figura 7). As ferritas duras são consideradas magnetos permanentes, ou seja, materiais difíceis de serem magnetizados e desmagnetizados, retendo a magnetização mesmo depois da remoção do campo magnético. O valor de coercividade é da ordem de 2×10^6 A/m (25.000 G) (O'Handley, 1942).

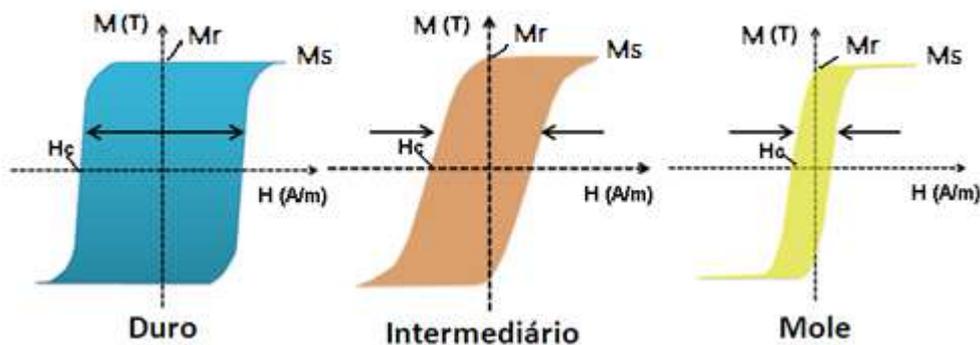


Figura 7 - Curvas de histerese para as ferritas com comportamento duro, intermediário e mole (Dantas *et al.*, 2016b).

As ferritas moles são materiais considerados magnetos não-permanentes ou de alta permeabilidade, ou seja, materiais que são facilmente magnetizados e desmagnetizados. O valor de coercividade para estas ferritas ocorre para campos baixo, $H_c \leq 10^3$ A/m. As ferritas com características duras são as de estrutura cristalina hexagonal, e as consideradas moles são as com estruturas cúbicas. As ferritas usadas

para meios de gravação apresentam um comportamento entre as ferritas duras e moles, com valor de coercividade entre $10^4 < H_c \leq 10^5$ A/m (O'Handley, 1942).

Dos dois grupos citados, as ferritas cúbicas com estrutura cristalina do tipo espinélio (por analogia à estrutura do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$)), é a de maior interesse tecnológico em razão das suas propriedades magnéticas, elétricas, ópticas e catalíticas. O sistema cristalino deste material é cúbico, com arranjo compacto de íons de oxigênio em uma rede cúbica de face centrada (CFC), composto por oito sub-redes gerando uma estrutura cristalina ternária do tipo AB_2O_4 (Callister e Rethwisch, 2016).

Este tipo de estrutura possibilita uma distribuição dos cátions no retículo cristalino, em sítios tetraédricos e octaédricos, cujos vértices são ocupados por átomos de oxigênio formando um arranjo cúbico de face centrada. Nesta estrutura, os íons metálicos ocupam os interstícios entre os átomos de oxigênio (Verwey e Heilmann, 1947). Na estrutura AB_2O_4 , *A*, representa os íons metálicos divalentes, e *B* representa os íons metálicos trivalentes. De modo que os átomos são dispostos nos seguintes sítios cristalográficos: sítios tetraédricos com 8 íons metálicos *A* e/ou *B*; sítios octaédricos com 16 íons metálicos *A* e/ou *B*; e 32 íons de oxigênio que constituem os vértices dos tetraedros e octaedros (Figura 8).

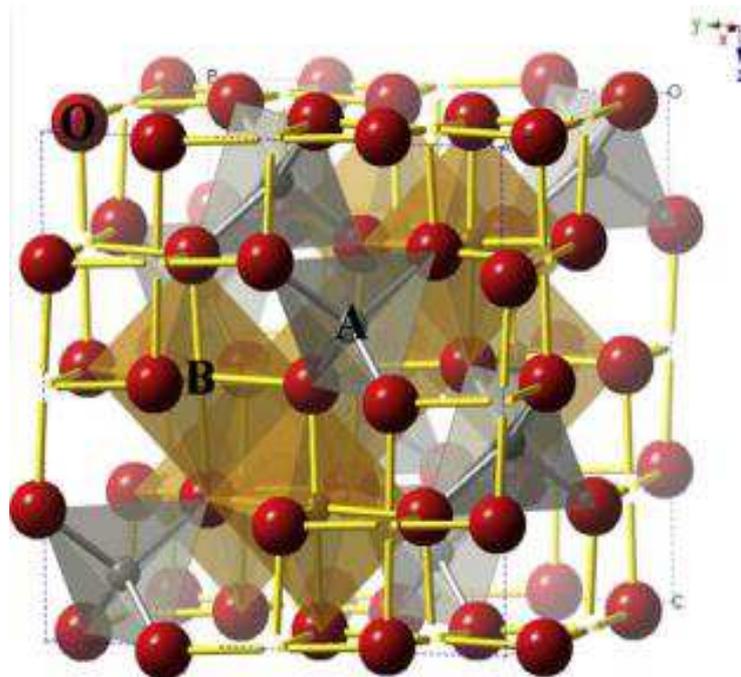


Figura 8 - Estrutura cristalina da ferrita tipo espinélio (Orlov *et al.*, 2011).

Kumbhar *et al.* (2015) reportaram em seu estudo sobre a estrutura, morfologia e magnetismo de ferritas Ni-Zn, que este tipo de material é uma importante classe de óxidos, que apresentam duas treliças sub magnéticas (sítios tetraédricos e sítios octaédricos), e atribuíram as suas propriedades elétricas e magnéticas a dependência da distribuição dos cátions nestes dois locais.

Conforme os autores Ata-Allah *et al.* (2016), as ferritas espinélio foram largamente estudadas e são consideradas materiais bem conhecidos e com tecnologias "maduras", no entanto, os avanços em aplicações e tecnologias de fabricação nos últimos 10 anos, têm sido impressionantes.

2.4.3 Influência do Magnetismo na Catálise

É conhecido que a escala nanométrica se destaca devido a importância do tamanho e porque as propriedades dos materiais em nanoescala podem mudar. Diferentes tipos de nanotecnologia são discutidos, o "mundo nano" tem inspirado inúmeras aplicações que fazem uso dos novos recursos e fenômenos observados em nanoescala, como, aplicações nas áreas da medicina, alimentos, eletrônicos, energia, poluição do ar, espaço e até mesmo esporte. Porém, embora os cientistas sejam capazes de manipular materiais na escala atômica, átomo por átomo, ainda há muito a ser feito, ou seja, existe uma abundante perspectiva de novas aplicações com o manuseio das propriedades dos materiais em nanoescala para o horizonte do futuro. Por exemplo, as ferritas espinélios que pertencem ao grupo de materiais ferrimagnéticos, são utilizadas para diversas e fascinantes aplicações, e conforme os autores Srinivas *et al.* (2016), isto está relacionado ao controle de microestrutura mediante a síntese em nanoescala.

O estudo da estrutura e propriedades dos materiais descreve avanços significativos, descobertas, invenções e novos desenvolvimentos no uso de materiais para fins energéticos. Nos últimos anos numerosas pesquisas destacam uma gama de materiais que se relacionam como materiais que podem ser utilizados em novas formas de energia. Segundo (Cleveland e Morris, 2013), estes incluem materiais usados nos sistemas de energia solar, na tecnologia fotovoltaica, combustíveis de biodiesel, supercondutores e processadores de computador. O grande atrativo destacado neste contexto, é o desenvolvimento de nanomateriais, ou seja, aqueles que têm uma escala característica de 1 a 100 nanômetros. Buller e Strunk (2016),

reportaram que os materiais nanoestruturados são amplamente adequados para enfrentar os desafios prementes associados à conversão de energia, isto porque atuam eficazmente nos principais domínios da investigação de conversão de energia (química, térmica, eletroquímica e solar).

O interesse em ferritas espinélio em escala nanométrica aumentou consideravelmente nos últimos anos devido à sua importância para a compreensão dos fundamentos do nanomagnetismo. Os materiais nanométricos exibem propriedades magnéticas substancialmente diferentes e interessantes, eles são muito importantes porque agem como uma ponte entre os materiais a granel, moléculas e estruturas em nível atômico, isto se deve à sua elevada superfície em relação ao volume respectivo (Zhou *et al.*, 2015; Kolhatkar *et al.*, 2013; Kumar *et al.*, 2015; Hashim *et al.*, 2015). Raghavender e Hong (2011) relataram que a produção de ferritas em nanoescala abre um leque para expor novas propriedades, e dentre elas cita-se o confinamento quântico, efeito de superparamagnetismo em virtude das finas partículas, estrutura de domínio único e comportamento spin-vítreo. A compreensão das propriedades das ferritas certamente potencializa o uso destes materiais em várias aplicações tecnológicas.

Chen *et al.* (2016) reportaram que os materiais magnéticos como as ferritas espinélios têm desempenhado importantes papéis na vida diária, porque são amplamente utilizados no campo do armazenamento de dados de alta densidade, em separação magnética, tecnologia de ferrofluidos, catalisadores, seleção de medicamentos, imagem por ressonância magnética, dispositivos para sensor de gás e armazenamento de energia. Outros autores (Singh *et al.*, 2015; Saffari *et al.*, 2015; Wu *et al.*, 2015; Ahmad *et al.*, 2014; Rajua *et al.*, 2014), reportaram em seus estudos, que os espinélios magnéticos têm recebido atenção especial por causa de sua alta permeabilidade na região de frequência de rádio, alta resistividade elétrica, resistência mecânica e estabilidade química.

Assim, as nanopartículas magnéticas (NPM's) são alvo em potencial na nanotecnologia, e porque exibem propriedades magnéticas são exaustivamente estudadas nos centros de pesquisas e muito utilizadas nas indústrias de alta tecnologia, onde são fabricados componentes confiáveis e cada vez menores, especialmente nos ramos de telecomunicações, dispositivos eletrônicos, circuitos de transmissão de dados, dispositivos de armazenamento magnéticos e dispositivos de micro-ondas, ferrofluidos para aplicações biomédicas, campo médico

(transportadores de fármacos, agentes de contraste, separação de DNA, imobilização de glicose), detecção de gases tóxicos, pigmentos marrons e na catálise como catalisador magneticamente recuperável para transformação orgânica (Costa *et al.*, 2008; Geinguenaud *et al.*, 2012; Aarthy *et al.*, 2014; Ameer *et al.*, 2015; Fujii *et al.*, 2015; Kumbhar *et al.*, 2015; Meidanchi *et al.*, 2015; Sattarahmady *et al.*, 2015; Su, Zhang e Su, 2015; Wakil *et al.*, 2015).

Nos estudos de Moussaoui *et al.* (2016), os autores citaram uma ampla gama de aplicações envolvendo as NPM's, tais como, tecnologia de sensores, refrigeração magnetocalórica, spintrônica, entrega de drogas magneticamente guiada, catálise heterogênea e ressonância magnética. Ali *et al.* (2016) relataram que as ferritas espinélio (AB_2O_4 , A sítios tetraédricos e B octaédricos) são as mais interessantes NPM's por causa de suas aplicações em vários campos, tais como sistemas de alta frequência, circuitos eletrônicos, supressão de interferência eletromagnética e em biotecnologia.

As NPM's da ferrita Ni-Zn são ferrimagnéticas, ou seja, exibem propriedades magnéticas na presença de um campo magnético externo e quando retirado este campo não apresentam coercitividade ou magnetização remanescente. Desta forma, durante o processo de separação, elas são facilmente removidas de uma suspensão pela aplicação de um campo magnético externo (ímã), como ilustra a Figura 9. A separação magnética é uma alternativa relevante à filtração e/ou a centrifugação, visto impedir a perda do catalisador e aumentar a capacidade de reutilização, tornando o custo-benefício dos catalisadores bastante promissores para aplicações industriais.

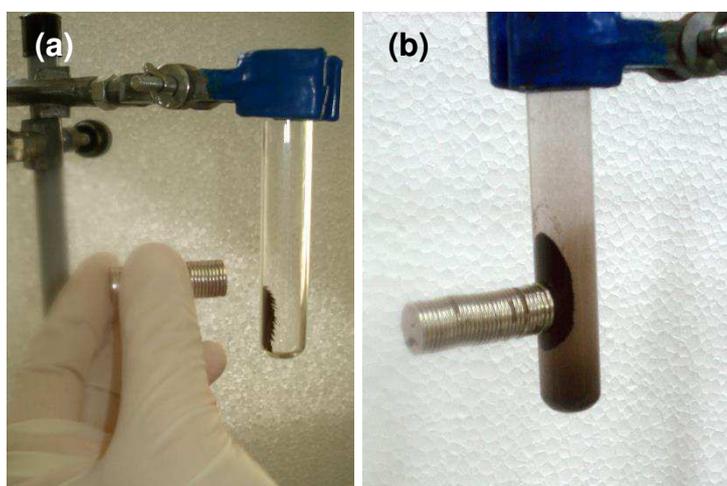


Figura 9 - Magnetização provocada por um ímã: (a) NPM's e (b) NPM's dispersas em água (Autoria própria, 2014).

A remoção das nanopartículas carregadas do meio em que estão, por separação magnética, é relativamente rápida e de fácil operação, o que requer equipamentos simples. Com a remanência magnética, as nanopartículas não são atraídas umas pelas outras, portanto, elas podem ser facilmente resuspensas no líquido na ausência de um campo magnético externo, podendo ser regeneradas e reutilizadas. Moeinpour e Khojastehnezhad (2015) abordaram que pelo fato de as NPM's apresentarem boa dispersão nas misturas reacionais na ausência de campo magnético, esta condição proporciona grande área de superfície, o que prontamente favorece o acesso aos substratos das moléculas envolvidas no meio reacional. Os autores ressaltaram que, mais significativamente ainda, após a conclusão das reações, as NPM's podem ser isoladas do meio, de forma eficiente mediante um processo de separação magnética simples, eliminando assim a necessidade de filtração e centrifugação do catalisador.

O biodiesel é normalmente produzido em escala industrial por meio de um processo de dois passos, a saber, uma reação que compreende a alcoólise de um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta e, após a reação, que compreende a separação dos ésteres produzidos (biodiesel) a partir do glicerol e álcool não reagidos. Seguidamente o biodiesel é lavado com água quente para remover os contaminantes residuais, e finalmente seca-se para remover a umidade residual. Como mencionado anteriormente, a etapa de lavagem induz também a perda de catalisador. Algumas desvantagens em relação a este tipo de processo incluem a necessidade de grande quantidade de água, alto consumo de energia e alta exigência de pureza do material bruto. No entanto, algumas tecnologias de intensificação de processo têm sido propostas a fim de reduzir o custo final do biodiesel produzido, como um exemplo destaca-se o desenvolvimento de catalisadores nanomagnéticos.

Este tipo de catalisadores nanomagnéticos têm obtido um considerável interesse nos últimos anos, dentre eles a ferrita Ni-Zn é um dos materiais magnéticos mais versáteis, uma vez que têm elevada magnetização de saturação, alta temperatura de Curie, estabilidade química e permeabilidade relativamente elevada. Devido a boa estabilidade química, área superficial elevada e síntese de fácil procedimento, as NPM's de Ni-Zn vem sendo utilizadas recentemente como catalisadores heterogêneos para catalisar as reações de produção do biodiesel.

A Figura 10 ilustra como exemplo da vantagem do uso dos catalisadores sólidos nanomagnéticos, o comportamento de duas distintas amostras submetidas a

testes catalíticos para produzir biodiesel, a primeira exibindo caráter magnético e a segunda desprovida de magnetismo. Na reação ilustrada na Figura 10a, o catalisador utilizado foi a nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e na Figura 10b, a zircônia (ZrO_2). Apesar de ambas amostras serem de catalisadores heterogêneos, e em consequência disto, apresentarem as vantagens inerentes a este tipo de material, a reação que utiliza a nanoferrita como catalisador se destaca em detrimento da que utiliza a zircônia, devido ao fato de poder ser mais facilmente separada do meio reacional envolvido. Observa-se que para o catalisador magnético, as fases presentes ficam totalmente separadas, enquanto na segunda reação, o catalisador de zircônia fica totalmente disperso no meio, requerendo maior número de etapas para sua separação.

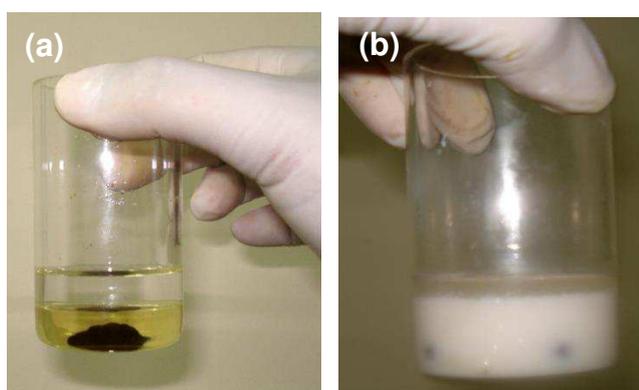


Figura 10 - Fotografias do perfil de dois catalisadores heterogêneos na reação catalítica para produção de biodiesel: (a) $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e (b) ZrO_2 (Autoria própria, 2014).

Desta maneira, além das diversas áreas de aplicabilidade já mencionadas, devido estes materiais nanoestruturados (ferritas) apresentarem diferenciado comportamento da matéria nestas dimensões, eles se destacam também na catálise pela possibilidade de fácil remoção, e porque a presença de metais na estrutura de catalisadores heterogêneos atua como sítios ativos nas reações químicas, além do fato de que estes óxidos apresentam alta área de superfície.

Na catálise, uma elevada área superficial acarreta uma maior interação na interface catalisador/reagentes, promovendo uma maior efetividade na ação catalítica. A formação de aglomerados e/ou agregados friáveis, ou seja, que são de fácil desaglomeração, acontece devido a formação de nanopartículas durante o seu processo de obtenção. Entretanto, a formação de aglomerados e/ou agregados duros reduz a área de superfície, de forma que altera o tipo e o volume de poros interpartícula. Em situações onde se deseja um aumento maior de superfície, utiliza-se um processo de moagem, o que possibilita a diminuição do tamanho dos

aglomerados e/ou agregados, podendo ser efetivo na desaglomeração das partículas e/ou na maior uniformidade dos aglomerados e/ou agregados, o que leva a um aumento da área superficial específica.

Neste contexto, o meio heterogêneo com o uso de catalisadores magnéticos propicia algumas vantagens decorrentes da fácil separação do catalisador do meio após a reação, possibilidade de reutilização, seletividade e obtenção de produtos e coprodutos de maior pureza, o que no caso deste último, ainda pode agregar valor ao produto final e viabilizar o processo. Desta forma, o desenvolvimento de processos químicos inovadores com base neste tipo de materiais pode trazer novas projeções para o avanço da tecnologia. A grande vantagem destes sistemas catalíticos está ancorada na possibilidade de superar as dificuldades associadas e relativas ao uso de catalisadores convencionais.

Em catálise para biodiesel, especificamente, o grupo de pesquisadores envolvidos com nanotecnologia e biocombustível, do laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG, vem avaliando o uso de diferentes sistemas de nanoferritas tipo espinélio, nos processos de esterificação e transesterificação via rota metílica e etílica para produção de biodiesel, a partir de oleaginosas como a soja, algodão e girassol, além do sebo bovino e óleo de fritura residual. Os resultados alcançados demonstram potencial viabilidade na utilização destas nanoferritas como catalisadores heterogêneos, sintetizadas via reação de combustão, para produção de biodiesel, além do desenvolvimento de promissores catalisadores que sinalizam a possibilidade de serem utilizados na indústria. A seguir foram apresentados alguns trabalhos mais relevantes que utilizam as nanoferritas para a obtenção de biodiesel.

Nestes trabalhos, os autores buscam vantagens como a simplificação dos processos executados nas reações químicas e a possibilidade de separação e consequente reutilização de catalisadores, na perspectiva de contribuir para a superação de desafios, em particular aqueles relacionados ao meio ambiente.

Dantas (2012) sintetizou e avaliou o desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com cobre variando entre $0 \leq x \leq 0,4$ 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 revelaram um excelente e promissor potencial catalítico para todas as amostras, com valores de conversão entre 47 e 85%.

Dantas *et al.* (2012) utilizaram ferrita de Ni-Cu-Zn, na reação de esterificação metílica com óleo de algodão. Observou-se que a elevação da temperatura de 140 para 180 °C favoreceu uma maior conversão e o rendimento chegou a 90% quando a razão molar óleo:álcool aumentou de 1:3 para 1:9.

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 da dopada com 0,1 mol de Cu^{2+} , obteve uma conversão mais alta, que foi de 50,25%.

Dantas *et al.* (2014) avaliaram o desempenho de novos catalisadores como as nanoferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (pura) e $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (dopada com 0,4 mol de Cu^{2+}) na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. As condições reacionais utilizadas na transesterificação foram: 10 g do óleo, tempo reacional de 2 h, razão molar óleo e álcool de 1:20, 4% (m/m) de catalisador e temperatura da reação de 160 °C. Os resultados de conversão obtidos mediante a reação de transesterificação foram de 13 e 50% para $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,1}\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente, indicando que a amostra com presença do cobre foi 26% mais efetiva, sendo, portanto, um catalisador promissor para a reação de transesterificação, que visa a obtenção de biodiesel.

Silva *et al.* (2014), que teve por objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar 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 ácido graxo 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 cujas variáveis de processamento utilizadas foram numa razão molar 20:1, 4% de 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.

As extensivas pesquisas desenvolvidas por estes autores têm colocado em evidência a potencialidade das ferritas como catalisadores heterogêneos nanomagnéticos, sintetizados via reação de combustão. Uma grande motivação para a equipe é também o desenvolvimento de um material inédito na área de catálise, que incorre no campo da produção de biodiesel, a exemplo das nanoferritas de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (objeto de estudo deste presente trabalho de tese).

De sorte que, os resultados alcançados têm atraído a atenção de outros autores, que semelhantemente passaram a desenvolver estudos neste mesmo campo, e reportam na literatura científica especializada, trabalhos relacionados ao uso de NPM's como catalisadores para produção de biodiesel, bem como a sua reutilização nas reações químicas catalíticas, o que demonstra o começo da ascensão das pesquisas neste âmbito. Prochazkova, Safarik e Branyik (2013) relataram que os processos nos quais se usam partículas magnéticas, como sintetizadas ou funcionalizadas, são rápidos e energeticamente eficientes. Destaca-se alguns trabalhos mais relevantes:

Hu *et al.* (2013) relataram que na produção de biodiesel utilizando microalgas como matéria-prima, a eficiência da recuperação do catalisador magnético deste processo é de 95% e a separação é concluída dentro de poucos minutos. Isto destaca-se como sendo um fator extremamente importante, uma vez que segundo Kim *et al.* (2013), a gama de tamanhos das partículas de microalgas é conhecida por ser difícil de separar, porque são demasiadamente pequenas para filtração e sedimentação.

Sankaranarayanan *et al.* (2013) estudaram as propriedades catalíticas de várias ferritas tipo AB_2O_4 (AFe_2O_4), sintetizadas por coprecipitação, onde A = Co, Ni, Cu e Zn e B = Al, Fe, mediante a transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir monoácido de ésteres graxos (biodiesel). Os resultados revelaram que a $ZnFe_2O_4$ tratou-se de um catalisador sólido adequado para a transesterificação de óleo de fritura e pinhão manso, além de poder ser muitas vezes reutilizável.

Seo *et al.* (2014) estudando o efeito de diferentes tamanhos de partículas funcionalizadas da ferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), no processo de produção de biocombustível de microalgas, destacou que o uso de partículas magnéticas vem ganhando muitos comentários positivos e promissores, e que as pesquisas continuam avançando no sentido de melhorar a eficiência da colheita de oleaginosas (microalgas) com a utilização destes materiais, para serem utilizados como combustível para a próxima geração.

Lee *et al.* (2014) desenvolveram uma estratégia de reutilização utilizando partícula magnética para a colheita da microalga oleaginosa *Chlorella* sp. KR-1. O método envolveu a floculação das células de microalgas e partículas magnéticas puras de Fe_3O_4 (BMP, *Bare Magnetic Particles*) por atração eletrostática e a posterior recuperação destas BMP dos flocos colhidos por repulsão eletrostática, abaixo e acima dos pontos isoelétricos, respectivamente. Em 10 ciclos da reutilização, as BMP apresentaram ainda 94-99% de eficiência na colheita e 90-97% de eficiência na recuperação. Além disso, nem a utilização das BMP ou mesmo o ajuste de pH acarretaram qualquer efeito adverso sobre o crescimento das células de microalgas ou as espécies bacterianas coexistentes.

Xue *et al.* (2014) sintetizaram por co-precipitação e calcinaram catalisadores heterogêneos a base de CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ com magnetismo fraco. O magnetismo foi reforçado aumentando seu componente de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 -Fe, sob atmosfera de H_2 para uma melhor separação magnética. Ambos os catalisadores foram utilizados para a transesterificação catalítica dos óleos de soja e pinhão manso (*Jatropha*) para produzir biodiesel. As maiores conversões em biodiesel do óleo de soja, de 85,4 e 83,5%, foram obtidos utilizando os fracos e fortes catalisadores magnéticos, respectivamente, sob as condições otimizadas (373 K, 30 min, razão molar metanol/óleo 15:1 e 4% em peso do catalisador). Os catalisadores foram reutilizados três vezes. Para a conversão em biodiesel a partir do óleo de pinhão manso pré-tratado, foi utilizado o catalisador magnético CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - Fe_3O_4 -Fe, e 78,2% de rendimento de biodiesel foi obtido. O catalisador magnético baseado em CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ revelou potencial de aplicação para a produção de biodiesel.

Zhang *et al.* (2014) sintetizaram o catalisador $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método hidrotérmico e aplicaram na transesterificação do óleo de soja para produzir biodiesel. Os resultados demonstraram que o catalisador de $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ teve uma melhor atividade catalítica quando comparado com os catalisadores $\text{CaO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ e

CaO/MnFe₂O₄, com um rendimento de 87,4% de biodiesel. Além disto, CaO/CoFe₂O₄ é um catalisador magnético forte, podendo ser facilmente separado por campo magnético depois da transesterificação, e assim ser reutilizado para a produção de biodiesel.

Moeinpour e Khojastehnezhad (2015) relataram dos resultados alcançados com a utilização do carbonato de cério suportado em hidroxiapatita revestida por nanopartículas magnéticas de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ (Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄@Hap-Cs₂CO₃), como nanocatalisador para produção de compostos orgânicos, que este material foi facilmente separado magneticamente por campo externo, e que é altamente eficiente como um catalisador heterogêneo e reciclável. Os autores obtiveram excelentes rendimentos (88-95%), além da eficiente reutilização, em pelo menos seis outras reações, sem qualquer perda da sua atividade catalítica.

Zhang, Fang e Wang (2015) prepararam o catalisador heterogêneo magnético (Na₂SiO₃@Fe₃O₄/C) e utilizaram na transesterificação de óleo com alto teor de ácido (pinhão manso) para produção de biodiesel, sob irradiação ultrassônica (US) e agitação magnética (MS). O catalisador assistido por US, atingiu um rendimento > 90% de biodiesel de pinhão manso em apenas 20 minutos e 97,9% nas condições ideais. O catalisador foi facilmente separado magneticamente em 5 ciclos, com taxa de recuperação de 94,9% e com rendimento de biodiesel > 80% para ambos métodos estudados (US e MS). A utilização do catalisador na transesterificação do óleo de pinhão manso proporcionou rendimentos de biodiesel de 94,7%, 93,2% e 83,5% com o US, e foi reutilizado 5 vezes com rendimento > 70%, assistido por US e MS. O catalisador combinado com US e MS pode encontrar aplicação prática para a produção direta de biodiesel a partir de óleos com alto teor de ácido.

Assim, é possível estimar que as pesquisas neste campo tendem a despontar como um potencial avanço científico, uma vez que possibilita a inclusão de catalisadores sólidos heterogêneos com características magnéticas, para substituição daqueles que proporcionam muitos impactos na poluição do meio ambiente, que são de difícil separação e que não são reaproveitáveis. Com efeito, a recuperação eficaz e a reutilização de nanopartículas por meio de métodos eficientes em termos energéticos e de baixo custo, tem sido um importante tópico de investigação no campo da catálise para biodiesel. Assim, a maior vantagem das NPM's seria a sua reciclagem (reutilização), sem resíduos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento desta pesquisa, a metodologia foi desenvolvida em duas fases (Etapa I e Etapa II).

A Etapa I consistiu na realização das sínteses dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em três recipientes de aço inox com diferentes capacidades, e na caracterização dos nanocatalisadores sintetizados quanto a estrutura, morfologia, propriedades térmicas, magnéticas e físicas.

A Etapa II consistiu na realização de testes catalíticos dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por transesterificação e esterificação, e avaliação do biodiesel por cromatografia gasosa. O biodiesel foi submetido a caracterizações químicas e físicas; o nanocatalisador selecionado foi separado magneticamente e submetido a testes de reutilização.

3.1 ETAPA I: Síntese e Caracterização dos Nanocatalisadores

3.1.1 Materiais

Para as sínteses dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para a obtenção dos nanocatalisadores.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	145,40	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	148,73	98
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	808,00	99
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	98

3.1.2 Metodologia

3.1.2.1 Síntese dos Nanocatalisadores

Para a síntese dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram utilizados nitratos metálicos como reagentes oxidantes e ureia como combustível e 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 (Jain, Adiga e Pai Verneker, 1981), de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse.

A mistura redox de nitratos metálicos e o combustível foi submetida ao aquecimento direto em reatores cônicos projetados para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012). Foram utilizados três recipientes de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 10, 100 e 200 g/produto (Figura 11) codificados por P01, R01 e R12, respectivamente.



Figura 11 - Recipientes utilizados nas sínteses por reação de combustão: (a) P01, (b) R01 e (c) R12 (Autoria própria, 2015).

As reações de combustão dos nanocatalisadores foram executadas no setor de Nanotecnologia e Biocombustível do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG, e foram analisados estruturalmente, morfologicamente e magneticamente, visando relacionar os seus desempenhos com

suas características estruturais e morfológicas, além do objetivo de investigar a possível produção de um nanocatalisador em escala piloto.

Para determinar a quantidade estequiométrica de combustível ureia e dos reagentes em gramas, multiplicou-se a quantidade dos reagentes em mol (n), por suas respectivas massas moleculares (W), como demonstra os cálculos seguintes:

✓ **Para a Ureia:**

$$n \times W = 6,666 \text{ mol} \times 60,06 \text{ g/mol} = 400,360 \text{ g}$$

✓ **Para os Nitratos:**

$$\text{Nitrato de níquel} = 0,5 \text{ mol} \times W = 0,5 \text{ mol} \times 290,81 \text{ g/mol} = 145,405 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de zinco} = 0,5 \text{ mol} \times W = 0,5 \text{ mol} \times 297,47 \text{ g/mol} = 148,735 \text{ g}$$

$$\text{Nitrato de ferro} = 2,0 \text{ mol} \times W = 2,0 \text{ mol} \times 404,00 \text{ g/mol} = 808,000 \text{ g}$$

$$\text{Total de reagentes (nitratos + ureia)} = 1.502,50 \text{ g}$$

A partir dos cálculos estequiométricos foram utilizadas porcentagens da quantidade total dos reagentes de acordo com a capacidade de produção de cada recipiente, de forma há não ocorrer desperdício do produto final. Na Tabela 5 estão descritas a capacidade volumétrica dos recipientes (Cv), capacidade de produção dos recipientes (Cp), quantidade total de reagentes (Tr) e a porcentagem de reagentes utilizada para a síntese em cada recipiente (Pr), onde foi levado em considerado o recipiente R12, o qual possui maior capacidade (100%). Os nanocatalisadores foram designados pelas nomenclaturas PM, MM e GM, de acordo com a capacidade de produção dos recipientes utilizados (10, 100 e 200 g/produto, respectivamente).

Tabela 5 - Capacidade dos recipientes, quantidade total de reagentes e porcentagem utilizada para a síntese por reação de combustão dos nanocatalisadores PM, MM e GM.

Recipientes/Nanocatalisadores	Cv (L)	Cp (g)	Tr (g)	Pr (%)
P01/PM	1,8	10	100	6,67
R01/MM	15	100	1.000	66,7
R12/GM	35	200	1.500	100

Os reagentes foram pesados em balança semi-analítica e a quantidade total de reagentes colocada em seus respectivos recipientes e submetida ao aquecimento diretamente no próprio recipiente até ocorrer a combustão (ignição).

Após a obtenção das amostras dos nanocatalisadores, na forma de flocos porosos, estas foram desaglomeradas com almofariz e pistilo e passadas em peneira ABNT malha 325 (abertura 45 μm) e assim submetidas as devidas caracterizações estruturais, morfológicas, magnéticas e catalíticas.

Para garantir a reprodutibilidade dos nanocatalisadores nos três recipientes distintos, foram realizadas 31 sínteses para obter 500 g do nanocatalisador PM; 7 sínteses para produzir 850 g do nanocatalisador MM e 7 sínteses para obter 1 kg do nanocatalisador GM. Os produtos resultantes foram denominados P1...P31, M1...M7 e G1...G7, respectivamente. Foram aleatoriamente escolhidas 7 amostras produzidas nos recipientes e submetidas a caracterização estrutural por DRX, afim de garantir a reprodutibilidade das sínteses em relação a quantidade de produto final produzido e a formação da fase. As Tabelas com as informações sobre as 45 sínteses realizadas estão no Apêndice A.

3.1.2.2 Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma *online*, de acordo com a calibração do aparelho e seu software de registro. Para tal procedimento foi feito uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2 °C). O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi medida 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperaturas no intervalo de 250 °C a 1700 °C, e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo da síntese de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos).

A partir dos dados coletados foram plotados gráficos, e a partir deles foram determinados o tempo total da síntese, tempo de chama e a temperatura máxima da reação.

3.1.3 Caracterizações

Os nanocatalisadores como sintetizados foram submetidos às caracterizações de Difração de Raios X (DRX), Densidade Experimental (DE),

Fluorescência de Raios X (EDX), Espectrometria de Infravermelho (FTIR), Distribuição Granulométrica (DG), Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET), Análise Textural (BET), Análise Térmica (TG e TPD) e Medidas Magnéticas (AGM). Todas as caracterizações foram realizadas em triplicatas para se obter uma maior precisão dos resultados, com exceção das caracterizações de MEV e MET.

3.1.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito dos nanocatalisadores PM, MM e GM preparados por reação de combustão foram determinados a partir dos dados de difração, utilizando um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160. Para a determinação das fases presentes foi utilizado o programa (Pmgr) da SHIMADZU com o banco de dados JCPDS. 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, utilizando o “software” DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do césio policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a Equação 1 de Scherrer (Sekar e Halliyal, 1998), utilizando o “software” DIFFRAC.EVA.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde, D_{hkl} - diâmetro médio das partículas; K - constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94); λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu-K α = 1,5406 Å); θ - ângulo de difração e β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração (FWHM).

O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.1.3.1.1 Refinamento por Rietveld – TOPAS

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), usando o programa

DIFFRAC.TOPAS, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente nos nanocatalisadores PM, MM e GM.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico, largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I_K , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l. A variável I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura, $|F_K|^2$. O método Rietveld tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isto é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld portanto, se constitui num refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade y_i , observado a qualquer ponto escolhido, i, no padrão de difração. As intensidades calculadas y_{ci} são feitas a partir dos valores calculados de F_K , a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg, mais o “background”, conforme a Equação 2:

$$Y_{ci} = s \sum L_k |F_k|^2 \varnothing (2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r E + Y_{bi} \quad (2)$$

Sendo:

s o fator de escala;

K representa os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg;

LK contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

\varnothing a função perfil da reflexão;

P_k a função orientação preferencial;

A o fator de absorção;

S_r o fator de rugosidade da superfície;

E o fator de extinção;

F_k o fator de estrutura para o K-ésimo reflexão Bragg;

y_{bi} a intensidade do “background” para o i-ésimo ponto.

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada, para cada ponto

do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado pela Equação 3:

$$S_y = \sum w_i (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2 \quad (3)$$

Onde I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e $w_i = 1/I_{\text{obs}}$.

3.1.3.2 Densidade Experimental por Pícnometria a Hélio (DE)

As análises das densidades das amostras dos nanocatalisadores PM, MM e GM, sintetizados por reação de combustão, foram realizadas em um equipamento Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, da marca Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He). O preparo para as análises consistiu em pesagem das amostras em quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocadas em estufa numa temperatura de 100 °C por 12 horas, com a finalidade de se retirar a humidade das amostras (este procedimento é pré-requisito para não ocorrer o risco de danificar o equipamento). Posteriormente a secagem, as amostras são pesadas novamente e colocadas numa célula metálica (porta amostra) e finalmente analisadas. Durante a análise, o picnômetro realiza 10 corridas ou varreduras, de forma que se tenha a média da leitura das densidades próximas entre as 10 corridas; isto resulta numa ficha com o valor da densidade (*average density*) que servirá de estudo como valor experimental.

O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCG.

3.1.3.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras PM, MM e GM, foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esta caracterização foi realizada no LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMA/UFCG.

3.1.3.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 200 cm^{-1} , porém consta nos resultados a ampliação de 900 a 200 cm^{-1} .

O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCG.

3.1.3.5 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas de PM, MM e GM foram realizadas na faixa de 0,3 nm a 8 μm em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 series, operando na faixa de 10 a 10.000 nm. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Para realização da análise utilizou-se 0,10 g das amostras diluídas, com 50% de sílica em solução como defloculante. O ensaio foi realizado no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCG.

3.1.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos de PM, MM e GM foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para ser analisado, o pó foi diretamente depositado sobre uma gota de tinta de prata em porta amostra de alumínio, disperso com ultrassom em acetona e depositado sobre o porta amostra previamente polido com alumina. O porta amostra foi recoberto com uma película de ouro, que atua como meio condutor. A amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Tescan, modelo Vega3. As análises foram realizadas no LAMMEA (Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas), do Departamento de Engenharia Mecânica/UFCG.

3.1.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O tamanho e a morfologia das partículas e/ou aglomerados dos nanocatalisadores PM, MM e GM foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo EM420 (voltagem de 120 kv). As imagens foram feitas em campo claro.

3.1.3.8 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A medida de área superficial dos nanocatalisadores PM, MM e GM foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200, marca Micromeritics, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 4 (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (4)$$

Onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), ρ é densidade teórica (g/cm^3) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade. O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos.

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

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

3.1.3.9 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

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

3.1.3.10 *Análise Térmica por Temperatura Programada de Dessorção (TPD)*

A análise dos sítios ativos do nanocatalisador PM, foi realizada pelo método de temperatura programada de dessorção (TPD) de moléculas de NH_3 . A amônia é uma excelente molécula sonda para a determinação das propriedades ácidas de catalisadores sólidos, porque possui propriedades como forte característica básica, além disso, sua molécula possui pequenas dimensões ($2,6 \text{ \AA}$), de forma que permite o acesso a sítios localizados em pequenos poros, que no caso das NPM's de Ni-Zn são em média, da ordem de 41 \AA . A TPD de NH_3 permite calcular a acidez total dos catalisadores, além da determinação da quantidade e a força dos sítios ácidos pelos valores dos picos, posição e forma, respectivamente. A técnica pode distinguir sítios somente pela força ácida, não podendo diferenciar entre sítios do tipo Lewis ou Brønsted. Quanto maior a força do sítio mais elevada é a temperatura de adsorção.

A dessorção à temperatura programada (TPD), foi utilizada em 1963 por Amenomiya e Cvetanović e, efetivamente, foi estendida para sólidos porosos de rápida dessorção por Ehrlich, constituindo-se em uma técnica rápida, para estudar a dessorção de gases de filamentos metálicos aquecidos em alto vácuo (Delannay, 1984). Em estudos de TPD, o sólido, previamente, equilibrado com um gás, em condições bem definidas de temperatura e pressão parcial, é submetido a um aquecimento sob programação de temperatura e fluxo de um gás inerte, ou seja, um gás de arraste que flui sobre a amostra (He ou Ar), monitorando-se a dessorção contínua do gás.

Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Processamento de Gás (LPG), do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS-ER), em Natal/RN.

3.1.3.11 Medidas Magnéticas (AGM)

Os ciclos de histerese magnética ($M \times H$) dos nanocatalisadores PM, MM e GM, foram obtidos por um Magnetômetro de Gradiente Alternado (AGM), do Instituto de Física da USP/SP. Por meio das curvas $M \times H$, foi possível determinar os valores de alguns parâmetros magnéticos, tais como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanescente (M_r), magnetização de saturação (M_s) e as perdas magnéticas estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese $M \times H$. A magnetização de saturação foi determinada fazendo um *fitting* dos dados do campo aplicado para a função $M = M_s (1 - \alpha/H)$, onde M é a magnetização, M_s é a magnetização de saturação, α é o parâmetro do fitting e H é o campo aplicado.

Assim, as características magnéticas tais como: coercividade, magnetização de saturação e magnetização remanente, foram obtidos a partir dos perfis das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano. As perdas por histerese foram determinadas pela área da curva $M_s \times H$.

3.2 ETAPA II: Avaliação Catalítica dos Nanocatalisadores

3.2.1 Materiais

Os materiais utilizados nesta etapa do processo catalítico foram os produtos e reagentes descritos abaixo:

- ✓ Nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (PM, MM e GM), produzidas em 3 diferentes recipientes (P01, R01 e R12), com capacidades para 10, 100 e 200 gramas do produto, respectivamente;
- ✓ Óleo de Soja Refinado (neutro), Lote 1114, Marca Soya (comprado em comércio local);
- ✓ Álcool Metílico (CH_3OH), Lote 72207, Marca Dinâmica, Pureza 99,8%;
- ✓ Álcool Etílico (CH_3CH_2OH), Lote 71350, Marca Dinâmica, Pureza 99,5%;
- ✓ Ácido Oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), Lote 67858, Marca Dinâmica.

3.2.2 Metodologia

3.2.2.1 Condições Reacionais

Os processos químicos utilizados para a obtenção do biodiesel foram as reações de transesterificação e esterificação do óleo de soja comercial, ambas via rotas metílica e etílica. As reações foram realizadas em três condições reacionais, que se encontram expressas nas Tabelas 6, 7 e 8.

Condição 1:

Na Tabela 6 consta as condições que foram inicialmente utilizadas para o estudo reacional de amostras coletadas a cada 15 min durante 2h da transesterificação e esterificação do óleo de soja em presença de metanol e etanol com intuito de selecionar a reação e as condições onde as NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentariam maior atividade catalítica.

Tabela 6 - Condição reacional utilizada na transesterificação e esterificação do óleo de soja em presença de metanol e etanol.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	160	4	1:9	2

Condição 2:

Na Tabela 7 consta as condições originadas do estudo reacional das amostras coletadas a cada 15 min, em que as NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentaram melhor desempenho catalítico.

Tabela 7 - Condição reacional da esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de soja em presença de metanol e etanol.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	180	2	1:12	1

Para as condições 1 e 2 apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, utilizou-se 10 gramas da matéria-prima óleo de soja (ácido graxo) e adotou-se o nanocatalisador PM produzido no recipiente P01 com capacidade para 10 g/produto.

Condição 3:

Na Tabela 8 consta as condições reacionais desenvolvidas com intuito de maximizar a atividade catalítica das NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nesta etapa, utilizou-se 30 gramas do óleo de soja e os nanocatalisadores PM, MM e GM, produzidos nos três diferentes recipientes (P01, R01 e R12) com capacidades de 10, 100 e 200 g/produto, respectivamente.

Tabela 8 - Condição reacional utilizada na esterificação e transesterificação simultâneas do óleo de soja em presença de metanol e etanol para os nanocatalisadores PM, MM e GM.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
1000	180	3	1:15	1

3.2.2.2 Testes Catalíticos

Para avaliação do desempenho catalítico, as amostras dos nanocatalisadores magnéticos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM) foram testadas nas reações químicas de transesterificação e esterificação do óleo de soja em presença dos agentes de alcoólise metanol e etanol. A princípio foi testado o nanocatalisador PM, produzido no menor recipiente P01, com capacidade para produção de 10 gramas do produto.

Na esterificação foi utilizada uma mistura ácida como modelo de uma gordura de alta acidez, a qual foi obtida pela mistura de 85% em massa de óleo de soja e 15% em massa de ácido oleico. Assim, a reação de esterificação foi estudada com uma mistura modelo, consistindo de óleo de soja neutro acidificado artificialmente com ácido oleico. Este valor foi adotado, como referência, devido a certas gorduras regionais, como por exemplo, óleo de mamona advinda de agricultura familiar, sebos de matadouro e óleo de fritura residual, apresentarem teores entre 10-20% de ácidos graxos livres.

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento e

a agitação do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme Figura 12.



Figura 12 - Fotografia do reator de aço inox para biodiesel (Dantas, 2012).

As reações catalíticas foram realizadas utilizando-se 10 g de ácido graxo (óleo de soja), temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12, com 2% de catalisador por 1 hora. Estas condições foram originadas do estudo cinético reacional do processo, que teve a finalidade de selecionar a reação (transesterificação ou esterificação) e as condições experimentais que oferecessem melhores conversões dos ácidos graxos em ésteres (biodiesel). A princípio as reações foram executadas em temperatura de 160 °C, razão molar óleo:álcool de 1:9, com 4% de catalisador. O estudo cinético se deu ao longo de 2 horas para cada reação, onde foram colhidas alíquotas dos respectivos produtos reacionais e analisados quanto a conversão. Todos os testes foram reproduzidos em triplicatas. Os cálculos estequiométricos se encontram no Apêndice B.

Ao final de cada reação os nanocatalisadores foram separados por meio de campo magnético e reservados para posterior utilização. As demais espécies que compõem a mistura reacional (éster metílico, água e pequenas quantidades de glicerol) foram colocados em um funil de decantação para separação de fase e lavagem com água destilada. Finalizada a lavagem, as amostras (biodiesel) foram centrifugadas por 30 minutos a 9000 RPM's, com finalidade de promover uma total separação dos componentes via sedimentação, e assim separar resíduos de água

e/ou catalisador remanescentes. Após esta etapa, as amostras foram acondicionadas em tubo âmbar (escuro) para ser conservado em geladeira a temperatura entre 6 e 10 °C. Posteriormente foram analisadas em cromatografia gasosa.

Mediante os resultados alcançados com o nanocatalisador PM, a reação de esterificação metílica e etílica foi adotada para continuidade dos testes catalíticos, desta vez envolvendo os três nanocatalisadores estudados (PM, MM e GM), produzidos nos recipientes P01, R01 e R12, variando a quantidade dos ácidos graxos de 10 para 30 g, a razão molar óleo:álcool de 1:12 para 1:15 e porcentagem do catalisador de 2 para 3%, com intuito de se maximizar ainda mais os resultados da atividade catalítica. Estes testes foram reproduzidos em setuplicatas. Os cálculos estequiométricos para estas condições foram semelhantes aos que se encontram no Apêndice B.

Todos os testes catalíticos foram realizados no setor de Nanotecnologia e Biocombustível, do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

3.2.2.3 Cromatografia Gasosa

Os produtos resultantes da reação de transesterificação foi analisado quanto ao percentual de conversão em éster metílico e etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. O produto reacional da esterificação metílica e etílica foi analisado conforme metodologia descrita por Marchetti e Errazu (2008). Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (*Flame Ionization Detection*), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetal “*Select Biodiesel Glycerides + RG*” (15m x 0,32mm x 0,45µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O gás de arraste empregado foi o H₂ de alta pureza. Os resultados foram obtidos em triplicata. Estes ensaios de rendimento da produção do biodiesel foram um indicativo da eficiência dos nanocatalisadores a partir das NPM's de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄.

O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 µL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O

cromatógrafo pertence ao LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.2.2.4 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel obtido foi caracterizado do ponto de vista químico e físico quanto ao índice de acidez e iodo (Instituto Adolfo Lutz, 2008), viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C (ASTM, 2006).

3.2.2.5 Reutilização dos Catalisadores

Os testes de reuso foram executados nas melhores condições reacionais estabelecidas pelos experimentos com os nanocatalisadores estudados, e utilizando aquele que foi selecionado por apresentar maior atividade catalítica e também cuja síntese foi em maior escala de produção (GM). Após as reações, o biodiesel foi retirado do sistema e o nanocatalisador remanescente foi submetido a alguns procedimentos para sua recuperação e posterior reuso.

Para tanto, buscou-se desenvolver uma metodologia simples e rápida que possibilitasse a recuperação do nanocatalisador, que consistiu na aplicação de um campo magnético externo (ímã) para separação do meio reacional (Figura 13), uma primeira lavagem com água destilada quente (aproximadamente 60 °C), um tratamento químico por lavagem com o solvente n-hexano, centrifugação por 10 minutos, secagem em estufa a 120 °C por 12 h e finalmente testado na reutilização. Estes tratamentos foram adaptados da metodologia descrita por (Van Gerpen e He, 2014).

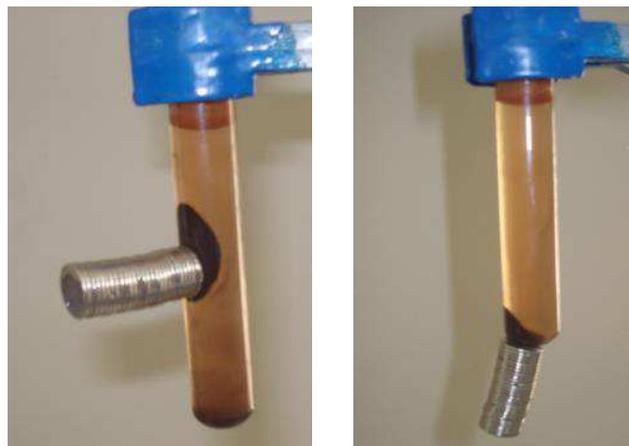


Figura 13 - Separação magnética da amostra GM para reutilização (Autoria própria, 2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações dos Nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Para se correlacionar a performance de um catalisador, em uma determinada reação, com o método empregado na sua síntese, se faz necessário obter informações sobre a sua estrutura. Resumidamente, são inúmeras as caracterizações consideradas como essenciais na área de catálise, e que devem ser estudadas e/ou controladas. Dentre elas, pode-se citar o tamanho, distribuição e localização dos cristalitos; porosidade; homogeneidade da superfície; oxidação; área superficial; estabilidade (térmica, química e mecânica) e acidez superficial.

Tendo em vista a ancoragem deste trabalho na área catalítica, como um referencial respaldado e bem fundamentado, como também visando facilitar a compreensão deste trabalho, o processo de caracterização das NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como um material catalítico foi realizado mediante técnicas que visam análises estrutural, morfológica, textural, fase ativa, acidez superficial e análise térmica. Por fim, procurou-se apresentar uma abordagem sobre as reações adotadas, ou seja, sobre os testes catalíticos e também do reuso, que são realizados com a finalidade de confirmar resultados obtidos na caracterização e, finalmente, validar o material catalítico.

4.1.1 Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação (txT)

Na reação de combustão a transformação de reagentes a produtos durante o processo de síntese é controlada por parâmetros importantes como o tempo e a temperatura de chama. A temperatura de 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 afetarão a cinética da reação e conseqüentemente a temperatura e o tempo de chama de combustão, o que determinará a característica estrutural e morfológica do produto reacional obtido.

Na Figura 14, encontra-se ilustrado graficamente a variação da temperatura em função do tempo de reação para os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM), em que a medição foi realizada durante as sínteses. As reações de combustão foram reproduzidas alternando-se dias e horários, de modo que se

avaliasse a variação da temperatura e tempo de combustão, objetivando a reprodutibilidade das sínteses. De forma geral foram realizadas 45 sínteses de combustão entre os nanocatalisadores PM, MM e GM, e foram escolhidos aleatoriamente dados de 3 sínteses de cada nanocatalisador individualmente, visando a plotagem dos gráficos.

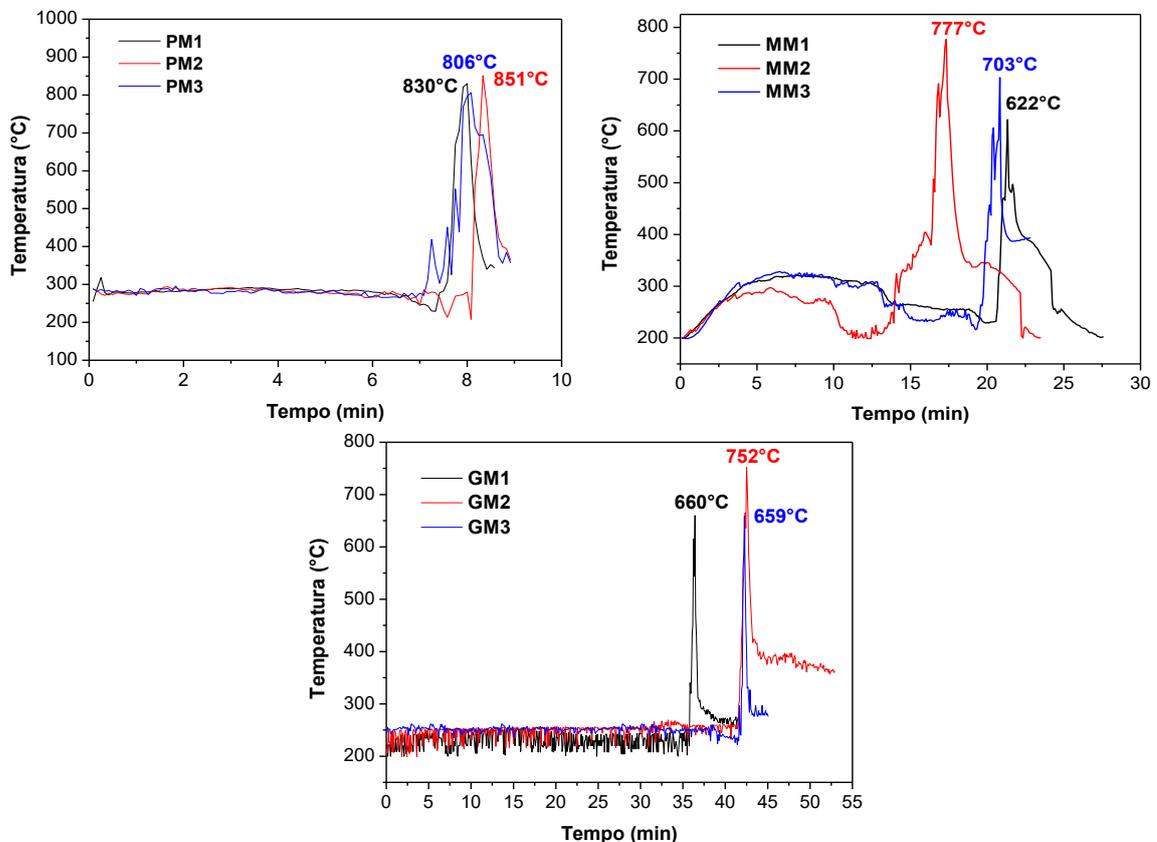


Figura 14 - Variação da temperatura em função do tempo de reação para os nanocatalisadores: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).

De maneira geral, mediante os três gráficos a, b e c, observa-se que a variação da temperatura em função do tempo das reações de combustão para os nanocatalisadores PM, MM e GM variaram em função dos recipientes utilizados. Entretanto, pode-se também observar que o perfil das curvas das reações foi semelhante para cada recipiente individualmente. Para os três recipientes utilizados, foi observado que as sínteses exibiram um comportamento típico das reações de combustão, de inicialmente apresentarem oscilações nas suas respectivas temperaturas, até atingirem suas temperaturas de ignição, a partir das quais se observa um evento brusco de elevação de temperatura até os seus respectivos alcances máximos de combustão.

Mais detalhadamente, observa-se que as reações executadas no recipiente com capacidade de produção de 10 g (P01) desenvolveram temperaturas máximas de 830, 851 e 806 °C, com média de $829,0 \pm 22,52$ °C, para o recipiente com capacidade de 100 g (R01) temperaturas máximas de 777, 703 e 622 °C, com média de $700,1 \pm 77,53$ °C, e para o recipiente com capacidade de 200 g (R12), temperaturas máximas de 659, 660 e 752 °C, com média de $690,3 \pm 53,41$ °C. Logo, observa-se que as reações no recipiente P01 (amostra PM) atingiu valores de temperaturas máximas superiores em 15,5% e 16,7%, em relação as reações nos recipientes R01 (amostra MM) e R12 (amostra GM), respectivamente. Isto evidencia que apesar dos recipientes possuírem capacidade de produção diferenciada, e em vista disto ser necessário uma quantidade total de reagentes diferentes, as temperaturas alcançadas durante as sínteses foram próximas, indicando a eficácia da reprodutibilidade das reações por combustão em bateladas de produto, desde pequena a grande escala das NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Além do mais, como as temperaturas máximas alcançadas durante as sínteses foram relativamente baixas (< 1000 °C), isto favorece a obtenção de produtos com elevada área de superfície, o que torna o material produzido adequado para seu uso como catalisadores, visto que a temperatura impõe alterações diretas na superfície do material. Segundo Tang *et al.* (2012), em temperaturas superiores a 1000 °C, as alterações de superfície são mais pronunciadas, e em alguns casos, estas modificações reduzem consideravelmente a área de superfície e os sítios ativos dos catalisadores.

Os parâmetros tempo de chama, tempo de reação, temperatura máxima e cor de chama, foram também avaliados e se encontram reportados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros determinados durante as sínteses por reação de combustão para os nanocatalisadores.

Nanocatalisador	PM	MM	GM
Cor da chama	Amarela	Amarela	Amarela
Tempo de chama (s)	$24,67 \pm 1,53$	$41,33 \pm 11,37$	$44,33 \pm 7,50$
Temperatura de chama máxima (°C)	$829,0 \pm 22,52$	$700,1 \pm 77,53$	$690,3 \pm 53,41$
Tempo total de reação (min)	$10,00 \pm 1,00$	$20,00 \pm 1,00$	$43,00 \pm 6,56$
Produto final (g)	$14,77 \pm 1,53$	$141,37 \pm 5,31$	$175,06 \pm 6,75$

Durante as sínteses foi também observado a liberação de gases de combustão decorrente dos três recipientes que utilizam quantidades total diferenciadas de reagentes. Verificou-se que as sínteses realizadas nos recipientes com produção de 100 e 200 g (que produziram as amostras MM e GM) gerou uma maior liberação de gases devido a maior quantidade de reagentes utilizadas para estas reações. Porém, apesar da maior quantidade de gases liberados nas sínteses, estes ficam mais tempo retidos no interior dos recipientes, por causa do seu formato (Figura 11) com maior volume, quando comparado ao recipiente com capacidade de 10 g (onde produziu-se a amostra PM). Os gases de combustão no interior do recipiente atuam como uma camada protetora para a entrada de oxigênio atmosférico necessário a combustão, o que ocasiona a geração de uma reação menos exotérmica, ou seja, com menos energia, levando a menor calor de combustão. Por isto, uma menor temperatura de combustão foi registrada para as reações realizadas nos recipientes com capacidades de 100 e 200 g.

No que diz respeito ao tempo total das sínteses, já era esperado um maior intervalo de tempo nas reações utilizando os recipientes maiores (amostras MM e GM), isto porque além da maior quantidade de reagentes requeridos para estas sínteses, às superfícies de contato da mistura dos reagentes com as paredes dos recipientes foram menores por causa dos seus diâmetros, que propiciava que o calor recebido na reação (que chegava primeiro nas paredes do recipiente), levasse mais tempo para se propagar para o centro de forma uniforme, como o que aconteceu nas sínteses utilizando o recipiente menor (amostra PM), onde a mistura dos reagentes em menor quantidade ficou em maior contato com as paredes, e com a propagação mais rápida do calor para a mistura, ocorreu a ignição da combustão mais rapidamente.

Com relação às cores da chama de combustão, tomou-se como base o espectro de cores, em que a energia varia inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que, por exemplo, no intervalo de 0,4 e 0,7 μm , têm-se as cores entre o violeta e o vermelho, indicando que a cor violeta gera maior energia que a cor vermelha (Tipler e Mosca, 2009). Se relacionarmos a energia liberada em termos de calor, pode-se dizer que possivelmente uma chama vermelha será menos quente que uma chama violeta. De acordo com espectro de cores tem-se que a cor varia do vermelho para laranja, de laranja a amarelo, de amarelo a verde, de verde a azul, e por fim de azul para violeta. Desta forma, é possível afirmar que as tonalidades das

cores emitidas pelas chamas estão relacionadas com a energia recebida nas reações e assim dizer que conforme seja a propagação da energia em forma de calor na cinética das reações, elas podem variar de intensidade.

A cor da chama de combustão emitida durante as reações para produzir os nanocatalisadores PM, MM e GM apresentou coloração amarela, independente do recipiente utilizado. Isso porque a cor da chama é mais dependente da característica química dos elementos utilizados, os quais neste caso foram semelhantes, visto a composição química dos nanocatalisadores ser a mesma, variando apenas o recipiente e a quantidade de reagentes para obtenção.

Tais considerações abordadas encontram respaldo na literatura, no relato de Vanim (1999), onde o autor abordou que a coloração da chama é característica dos elementos químicos presentes que estejam em maior abundância no sistema em queima. Almeida *et al.* (2010) semelhantemente relacionaram o comportamento da coloração da chama aos elementos químicos presentes e aos produtos obtidos na reação de combustão. Os autores estudaram o efeito dos combustíveis na síntese do TiO_2 , e observaram que houve uma mudança na coloração da chama e um aumento na sua intensidade em consequência de temperaturas mais elevadas desenvolvidas durante a síntese, conforme eram testados diferentes combustíveis.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 15 (a, b e c), ilustram os difratogramas de raios X dos nanocatalisadores $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM) obtidos por reação de combustão nos diferentes recipientes (10, 100 e 200 g de produção). Deve-se ressaltar que para uma maior precisão dos resultados, o ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra.

As curvas de difração de raios X exibiram a presença dos picos principais característicos da estrutura do espinélio inverso, evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 35,5^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 (Anexo I), independentemente do tipo de recipiente utilizado. Todos os difratogramas evidenciaram picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, revelando que os materiais sintetizados são cristalinos e com características nanoestruturais.

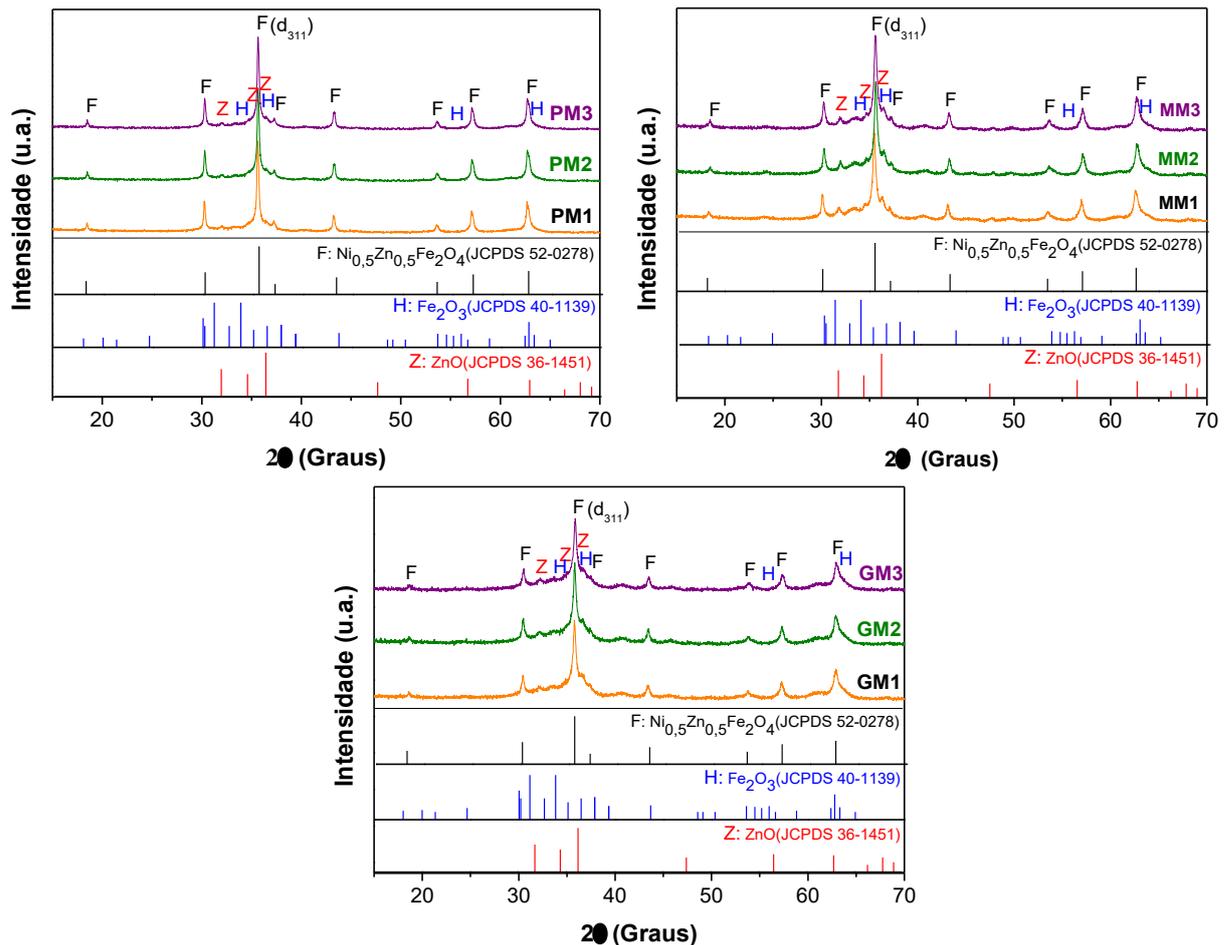


Figura 15 - Difratoograma de raios X dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).

Pode-se observar que todas as amostras de nanocatalisadores obtidas, apresentaram a fase majoritária do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn, com a presença de picos característicos de fases segregadas de hematita (Fe_2O_3) e óxido de zinco (ZnO). A fase Fe_2O_3 foi identificada mediante a ficha padrão JCPDS 40-1139, e a fase ZnO foi identificada mediante a ficha padrão JCPDS 36-1451. Estas fichas cristalográficas encontram-se no Anexo I.

Numa análise mais detalhada, a Figura 16 ilustra o refinamento por Rietveld, realizada com a mistura de três amostragens de cada nanocatalisador em estudo. Os pontos experimentais (azuis e pretos) foram ajustados à intensidade (linha vermelha) pelo programa TOPAS, de acordo com as respectivas fichas padrão, ICDD 184163 para a ferrita Ni-Zn, ICDD 15840 para a Fe_2O_3 e ICSD 26170 para ZnO.

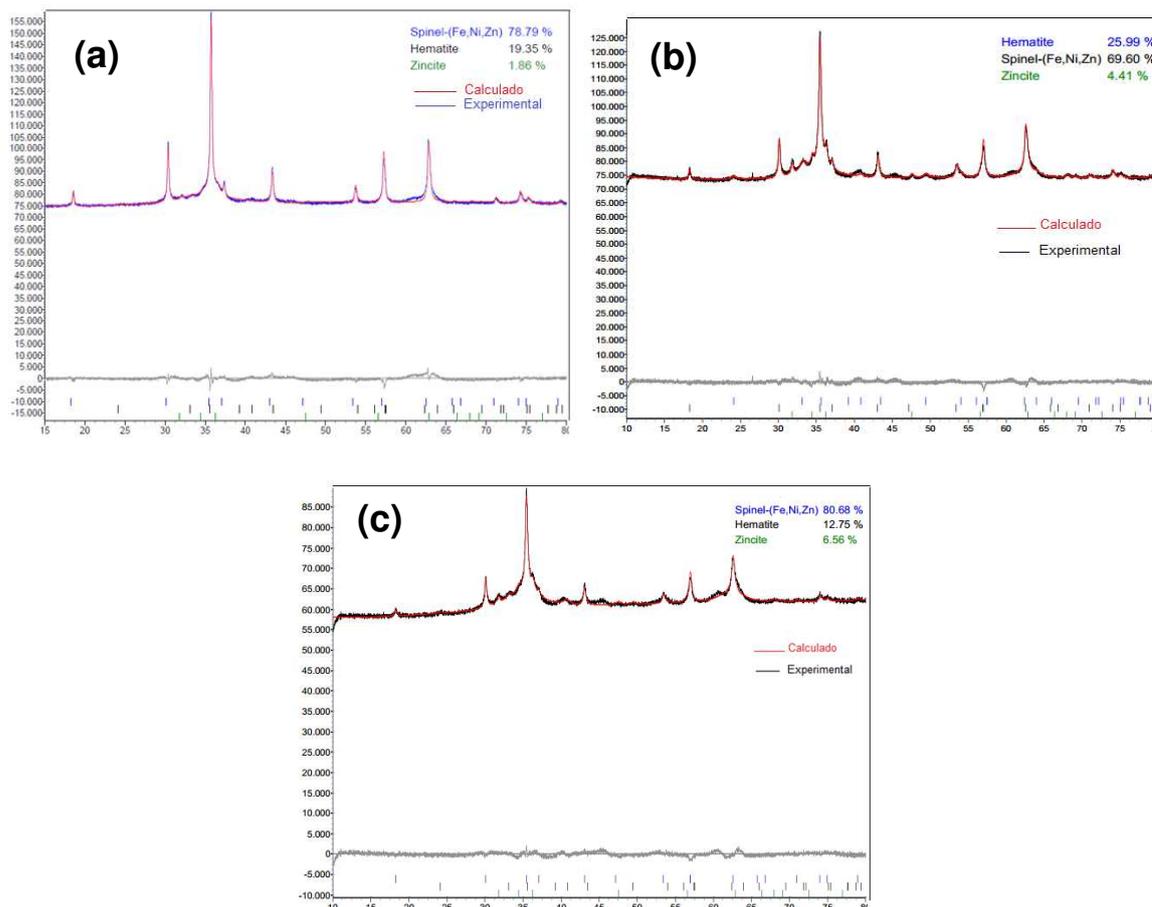


Figura 16 - Difratoograma de raios X dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM, obtidas por refinamento Rietveld (Autoria própria, 2016).

Mediante os dados de refinamento, foi possível observar que os nanocatalisadores apresentaram picos característicos da fase majoritária do espinélio (nanoferrita Ni-Zn), e picos característicos das fases segregadas de Fe_2O_3 e ZnO , comprovando os resultados reportados na análise de DRX.

Na Tabela 10 estão apresentados os parâmetros de rede e as quantificações das fases presentes, após refinamento por Rietveld, de cada fase reportada para os nanocatalisadores PM, MM e GM. De forma geral, observa-se que os parâmetros de rede calculados para a fase principal dos nanocatalisadores foram bem próximos do valor teórico de 8,3827 da ferrita Ni-Zn (JCPDS 52-0278). Comparado os sistemas entre si, os valores dos parâmetros de rede apresentaram uma leve variação na terceira e quarta casa decimal, porém, mantendo a célula unitária com simetria cúbica.

Tabela 10 - Quantificação de fases presentes nas amostras PM, MM e GM, proveniente do Refinamento por Rietveld.

Nanocatalisador	Parâmetro de Rede	Quantificação (%)	Rwp	Rexp	GOF
PM	a=b=c= 8,3940 a= 5,2368 e c=11,0150 a= 3,2201 e c=5,1882	Ni-Zn= 78,79 Fe ₂ O ₃ =19,35 ZnO= 1,86	8,26	4,35	1,89
MM	a=b=c= 8,397 a= 5,0602 e c=13,6399 a= 3,2546 e c=5,1795	Ni-Zn= 69,60 Fe ₂ O ₃ =25,99 ZnO= 4,41	9,62	5,36	1,79
GM	a=b=c= 8,3966 a= 5,0380 e c=13,7720 a= 3,2304 e c=5,1683	Ni-Zn= 80,68 Fe ₂ O ₃ =12,75 ZnO= 6,56	9,67	5,86	1,65

Em relação a quantificação de fases, observa-se a presença da fase principal da nanoferrita Ni-Zn em maior quantidade, para os três nanocatalisadores (variando entre 69,60 - 80,68%), bem como das fases segregadas de Fe₂O₃ (variando entre 12,75 - 25,99%) e ZnO (variando entre 1,86 - 6,56%). Observa-se que o nanocatalisador GM apresentou um maior percentual da fase principal Ni-Zn, no qual esse comportamento pode ser justificado pelo maior tempo de chama e maior tempo total de reação, alcançados durante as sínteses, quando comparado com os demais nanocatalisadores.

Além disso, as variações nas quantidades de fases indicam a influência conjunta da forma geométrica, da capacidade volumétrica dos recipientes e da quantidade de reagentes usadas para as sínteses de PM, MM e GM. Isto corrobora com o relato de Silva *et al.* (2011) de que na síntese por reação de combustão, vários parâmetros influenciam as características do produto final, como por exemplo, o tipo de recipiente utilizado, o agente redutor (combustível), o material e a geometria do recipiente, tipo do precursor, bem como a forma de aquecimento utilizada.

Todos os recipientes possuem formato cônico, variando a razão entre o diâmetro superior e o diâmetro inferior (D_{sup}/D_{inf}) e com alturas diferentes, o que leva a distintas capacidades volumétricas (Costa e Kiminami, 2012) e conseqüentemente permitem quantidades de reagentes diferentes. Porém, de modo geral, apesar de uma leve diferença na quantidade das fases segregadas, pode-se afirmar que em todas as

condições de reação, as sínteses foram reprodutíveis, indicando que os nanocatalisadores apresentaram a fase majoritária de interesse, podendo ser processados por reação de combustão em bateladas em escala piloto.

Com relação aos indicadores numéricos que serviram de parâmetros de qualidade, tem-se o índice ponderado (R_{wp}), que deve ser analisado quando se deseja verificar se o refinamento está convergindo. Se ao longo dos ciclos de refinamento, o valor R_{WP} estiver diminuindo, significa que o refinamento está sendo bem-sucedido. Outro indicador adotado é o índice esperado (R_{exp}), que mede a qualidade das intensidades coletadas. Valores de R_{wp} e R_{exp} próximos, significa que eles apresentam uma mesma tendência, sendo assim, é possível considerar o refinamento como satisfatório. Por fim, é considerado satisfatório o refinamento cujo *goodness-of-fit* (GOF), valor equivalente da relação entre o R_{wp} e R_{exp} , for menor que 1,7. Na prática, valores inferiores a 5 refletem um refinamento otimizado (Salvador, 2005; Pauluk, 2008). Portanto, com base nos resultados obtidos do refinamento, pode-se considerar que foram obtidos resultados satisfatórios.

Caso seja primordial a obtenção de um material monofásico, pode-se estudar mudanças simples na quantidade de combustível ou mesmo no tratamento térmico das amostras sintetizadas. Para respaldar esta afirmação, foi escolhida uma amostra do nanocatalisador obtido no maior recipiente (capacidade de produção de 200 g, amostra GM) e submetida a processo de calcinação e posterior caracterização por DRX, como ilustra a Figura 17. Pode-se observar que após o tratamento térmico a 1200 °C, as fases segregadas reagiram transformando-se totalmente na fase espinélio inverso, obtendo-se assim um produto totalmente monofásico.

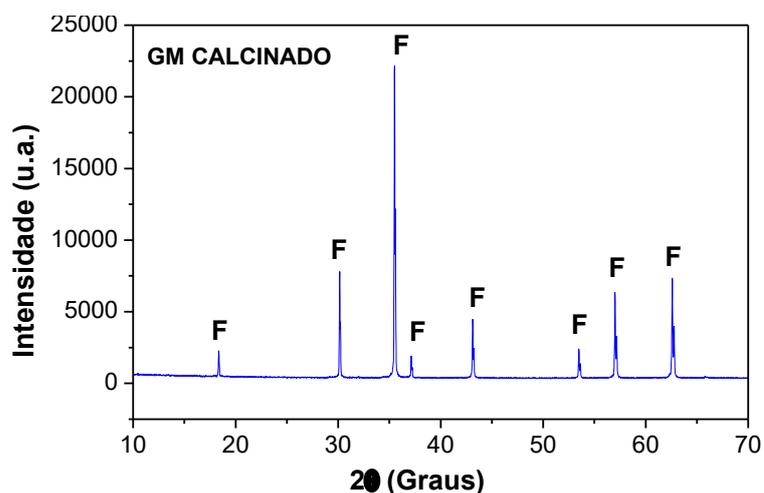


Figura 17 - Difratograma de raios X do nanocatalisador calcinado de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (GM) (Autoria própria, 2015).

Então, com base no resultado do produto após calcinação, verifica-se que a presença das segundas fases segregadas nos produtos sintetizados utilizando os três recipientes, foram geradas possivelmente pela rapidez das sínteses, que não possibilitou a completa formação e cristalização da fase do espinélio em estudo, o que não compromete a eficiência das sínteses, mas sim, indica que se pode alterar as condições de síntese e obter um produto monofásico, caso seja essencialmente necessário.

Contudo, outra possível possibilidade para a formação dos traços de segunda fase, pode ser atribuído às temperaturas máximas atingidas nas sínteses de combustão nos três diferentes recipientes utilizados, bem como a conseqüente quantidade de gases liberados. Pois as temperaturas máximas alcançadas em todas as reações foram muito próximas, não excedendo 830 °C, de forma que para o recipiente com menor capacidade, esta temperatura foi suficiente para a dissolução quase total dos reagentes envolvidos no meio. Enquanto que para os dois recipientes maiores, provavelmente seria necessária maior temperatura para atender eficazmente a demanda de reagentes a serem dissolvidos para formação apenas de uma única fase (espinélio), visto que também foi observado experimentalmente uma grande quantidade de gases liberados, impedindo assim a completa combustão dos reagentes e até mesmo a presença de chamas. Sinthiya *et al.* (2015), quando sintetizaram pelo método hidrotermal a ferrita de ZnFe_2O_4 utilizando diferentes combustíveis, observaram a presença do ZnO como fase segregada, e atribuíram também à temperatura.

La *et al.* (2015), ao produzirem a ferrita $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método de combustão e investigarem as fases obtidas, semelhantemente obtiveram majoritariamente picos de difração típicos da estrutura espinélio da ferrita Ni-Zn, além da presença de traços de segunda fase, que neste caso foram a Fe_2O_3 e Fe_xO . Os autores calcinaram os pós e observaram posteriormente apenas a presença de picos característicos da fase majoritária, sem traços de segunda fase, e também atribuíram o fato a dissolução das fases de Fe_2O_3 e Fe_xO em ferrita de Ni-Zn e a formação da estrutura do espinélio cúbico de cristais de ferrita depois do recozimento.

Assim, mediante as curvas de difração reproduzidas das amostras de nanocatalisadores, fica comprovada a reprodutibilidade da síntese e a eficácia do método de combustão, visto que foram evidenciadas a presença da fase majoritária do espinélio inverso da ferrita Ni-Zn, com intensidade e largura basal dos picos de

difração semelhantes, indicando cristalinidade e tamanho de cristalito muito próximos, apesar dos discretos traços de hematita (Fe_2O_3) e óxido de zinco (ZnO). Além do mais, a presença destes óxidos pode possivelmente atuar de forma benéfica nas reações catalíticas, enquanto metais ativos e promotores.

Tomando como base os resultados obtidos neste trabalho e comparando com alguns resultados obtidos por outros pesquisadores, pode-se inferir a viabilidade e eficácia do método de combustão em detrimento de outros métodos de síntese química. Por exemplo, Jalaly *et al.* (2009), quando sintetizaram por moagem de alta energia amostras de ferrita Ni-Zn, somente após 60 horas de tempo de moagem é que foi possível obter a fase da ferrita, entretanto não monofásica, pois foi relatado pelos autores traços da fase secundária de Fe_2O_3 , sugerindo que o óxido não foi completamente consumido na síntese.

Kumar *et al.* (2015) utilizaram o método de microemulsão inversa para produzir o sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, com a finalidade de estudar sua síntese, caracterização e propriedades magnéticas, e obtiveram essa fase desejada somente depois das inúmeras etapas requeridas na utilização do método (preparação de soluções, agitação contínua, agitação magnética contínua, aquecimento, controle de pH, centrifugação, envelhecimento e secagem a vácuo), e depois de mais de 48h do início do processo de síntese.

Andreev *et al.* (2015) sintetizaram ferrita de Ni-Zn pelo método convencional de mistura de óxidos, que inclui as seguintes operações tecnológicas básicas: mistura de óxidos nas proporções iniciais atribuídos, trituração da mistura em moinho (esmagamento 1); síntese da mistura da carga de ferrita a uma temperatura de 920 °C, esmagamento da carga sintetizada em moinho (esmagamento 2); prensagem e sinterização. Depois de todas estas etapas foi que os autores obtiveram a fase desejada do espinélio.

Na Tabela 11, estão apresentados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ PM, MM e GM. A princípio observa-se que apesar dos tamanhos de cristalitos dos nanocatalisadores serem próximos, o valor do tamanho de cristalito determinado para o nanocatalisador PM, foi maior 23% em relação ao valor do nanocatalisador MM e aproximadamente 11% do valor do nanocatalisador GM, que por sua vez foram mais próximos entre si. Isto está relacionado com as temperaturas de combustão alcançadas durante as sínteses, que com relação ao PM as temperaturas máximas foram superiores as

alcançadas por MM e GM, como reportado na Tabela 9. Assim, para o nanocatalisador PM, devido as maiores temperaturas, houve maior energia disponível para que os cristais crescessem mais. Também pode ser atribuído a variação da quantidade das fases segregadas reportadas para os nanocatalisadores.

Tabela 11 - Cristalinidade e tamanho de cristalito, para família de planos {311}, calculada a partir dos difratogramas de raios X.

NPM's	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Cristalinidade Média (%)	Tamanho de Cristalito Médio (nm)
PM1	62,2	42,1		
PM2	63,9	42,6	63,40 ± 1,0440	42,13 ± 0,4509
PM3	64,1	41,7		
MM1	66,1	31,7		
MM2	69,1	32,8	67,27 ± 1,6072	32,07 ± 0,6351
MM3	66,6	31,1		
GM1	58,7	38,2		
GM2	56,1	37,1	56,80 ± 1,6643	36,93 ± 1,3576
GM3	55,6	35,5		

Estas atribuições estão consistentes com o estudo da ferrita Ni-Zn desenvolvido pelos autores Srinivas *et al.* (2016), quando concluíram que a temperatura (modo de tratamento de calor), formação de fases secundárias, método de preparação, natureza de aditivos, entre outros, influenciam nos tamanhos dos cristalitos. Saba *et al.* (2011), observaram um aumento no tamanho de cristalito e, em seguida, uma diminuição com o aumento da concentração de íons de Ni²⁺ em filmes finos de Ni-Zn. Eles relataram que esta variação é devido à formação da fase secundária de α -Fe₂O₃ em concentrações mais elevadas de Ni²⁺.

De maneira geral, observou-se uma baixa variação nos tamanhos de cristalitos, que variaram apenas de 31,1 a 42,6 nm, indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, sugerindo que as NPM's de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ apresentaram característica de baixa anisotropia na difração. Assim, notoriamente, foi possível a obtenção de cristalitos em escala nanométrica, confirmando a eficiência do método de reação de combustão para síntese destes materiais. Ainda com relação aos tamanhos de cristalitos observa-se que o nanocatalisador PM possui tamanho médio de cristalito igual a 42,13 nm, MM igual a

32,07 nm e GM igual a 36,93 nm. Ou seja, em média os tamanhos de cristalitos obtidos neste trabalho variaram de 32,07 a 42,13 nm.

Estes resultados são melhores do que os relatados por Thakur *et al.* (2016), pois o tamanho de cristalito obtido por estes autores quando sintetizaram a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por coprecipitação, só alcançou valores a partir de 38,36 a 42,16 nm, quando a temperatura de sinterização foi aumentada de 800 a 900 °C. Isto evidencia que neste presente estudo foi possível a obtenção de resultados com valores próximos aos apresentados por estes autores, porém, sem a necessidade de calcinação para crescimento dos cristais. Džunuzović *et al.* (2015), que sintetizaram ferritas do sistema $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,3, 0,5; 0,7$ e $1,0$) pelo método de combustão e calcinaram a 1000 °C, obtendo assim tamanhos médios dos cristalitos entre 38 e 45 nm. Isto evidencia que neste presente trabalho foi possível a obtenção de resultados com valores próximos aos apresentados por estes autores, sem calcinação.

Com relação a cristalinidade das amostras dos nanocatalisadores resultantes da combustão, observa-se que também apresentaram valores próximos, e variaram de 55,6 a 69,1%. O nanocatalisador MM foi o que obteve maior cristalinidade, que em médias foi de 67,3%, em detrimento dos outros dois nanocatalisadores estudados (PM e GM), que obtiveram em média, respectivamente, 63,4 e 56,8% de cristalinidade. Vale ressaltar que embora o tamanho de cristalito para MM tenha sido menor em relação a PM (onde se esperava para a amostra MM uma cristalinidade menor que a da amostra PM), pode-se dizer que MM possivelmente apresentou uma melhor organização estrutural e/ou até mesmo a presença de mais cristais por partícula, porém com maior periodicidade dentro da rede, o que levou a uma maior cristalinidade.

Em todo caso, neste trabalho o processo de reação de combustão, se mostrou uma excelente técnica para obtenção de catalisadores magnéticos cristalinos em grande escala e nanométricos, independentemente do recipiente utilizado para as sínteses.

4.1.3 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

Na área de catálise, o conhecimento dos poros, sua forma e como eles se distribuem, são requisitos importantes, desta forma, se faz necessário lançar mão de

conceitos como os de densidade, ademais, tais esclarecimentos são importantes, pois as medidas de densidade definem de certa forma, a massa de sólido catalítico que será utilizada num reator industrial.

A densidade então é definida como sendo a razão entre a massa e o volume de uma determinada substância. Tem-se que para materiais homogêneos ela é constante, no entanto, para materiais heterogêneos ou porosos a determinação desta propriedade é mais complexa, envolvendo os conceitos de densidade real e densidade aparente. Quando se analisa um material poroso, deve-se atentar que ele é constituído do sólido propriamente dito (volume real) e de poros (volume de poros que são os vazios entre os aglomerados de partículas, sejam elas primárias, secundárias ou terciárias), que formam a sua estrutura. Estes vazios ocupam parte do volume total do sólido poroso.

Assumindo uma abordagem simples, pode-se considerar que existem dois tipos diferentes de formação porosa, o primeiro é constituído por espaços existentes entre as partículas primárias de um sólido, e quando elas estão ligadas pela ação de forças de superfície, formando aglomerados, são denominadas partículas secundárias. O segundo tipo de porosidade é formado quando uma parte do sólido é removida, seja por um processo de solubilização parcial do sólido, reações com formação e permeação de gases ou, pela separação de fases durante o processo de síntese. A diferença entre a densidade real e a aparente, é que a densidade aparente é uma característica do leito de sólidos, ou seja, do leito catalítico, e é obtida pela razão entre a massa do sólido e o volume total ocupado pelo sólido. Na densidade real, não se considera o volume relacionado aos espaços vazios inter e intrapartículas (Barrichello e Faro, 1995; Teixeira, Coutinho e Gomes, 2001).

Assim, para medir a densidade real no caso de um material poroso, utiliza-se a picnometria a hélio, uma vez que este gás, durante a análise ocupa todos os poros existentes no material, exceto aqueles que se encontram fechados ou bloqueados. A análise granulométrica determina a distribuição relativa do tamanho das partículas dos materiais que se apresentem na forma de pó ou grãos. Na indústria, por exemplo, quando se utiliza reator de leito catalítico, a granulometria do catalisador é de fundamental importância, pois o tamanho da partícula tem implicações diretas nas condições operacionais. Além disso, conforme Barrichello e Faro (1995), a determinação granulométrica de pós é muito importante para a produção de pastilhas ou extrudados de catalisadores, pois, dependendo do resultado, tem-se ou não uma

resistência mecânica satisfatória, que por sua vez é outro requisito importante, uma vez que se reproduz o mecanismo de quebra das partículas do sólido, seja ela causada por colisão entre as partículas, ou por impacto e abrasão delas sobre as paredes do reator. É em função dos resultados obtidos da resistência mecânica que se decide se um catalisador pode ou não ser utilizado industrialmente.

Na Tabela 12 encontram-se os valores das densidades teórica (identificada a partir da ficha padrão JCPDS), experimental (identificada a partir do ensaio de picnometria do produto sintetizado) e relativa (entre a densidade teórica e experimental), dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtidos por reação de combustão nos diferentes recipientes.

Tabela 12 - Densidade teórica, experimental e relativa dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM).

NPM's	PM1	PM2	PM3	Média
Densidade Teórica [g/cm³]	5,361	5,361	5,361	5,361
Densidade Experimental [g/cm³]	5,2025	5,0623	5,0249	5,096 ± 0,094
Densidade Relativa [%]	97,04	94,43	93,73	95,06 ± 1,744
NPM's	MM1	MM2	MM3	Média
Densidade Teórica [g/cm³]	5,361	5,361	5,361	5,361
Densidade Experimental [g/cm³]	5,1255	5,0928	5,0575	5,092 ± 0,034
Densidade Relativa [%]	95,61	95,00	94,34	94,98 ± 0,635
NPM's	GM1	GM2	GM3	Média
Densidade Teórica [g/cm³]	5,361	5,361	5,361	5,361
Densidade Experimental [g/cm³]	5,2485	5,0404	5,0121	5,100 ± 0,129
Densidade Relativa [%]	97,90	94,02	93,49	95,13 ± 2,407

Observa-se que as densidades experimentais obtidas por picnometria de hélio foram de 5,096; 5,092 e 5,100 g/cm³ para PM, MM e GM, respectivamente, ou seja, valores muito próximos da densidade teórica obtida mediante a ficha padrão JCPDS 52-0278, cujo valor é de 5,361 g/cm³, o que corresponde a densidades

relativas de 95,07; 94,98 e 95,14%. Assim, estes valores reais das densidades confirmam a eficácia do método de síntese por reação de combustão na produção dos nanocatalisadores, nos três diferentes recipientes, de forma que se pode garantir a reprodutibilidade.

Ademais, pode-se observar que os valores de densidade experimental foram equivalentes ao valor teórico de acordo com a ficha JCPDS, com densidade relativa máxima de 95,14%, com apenas 4,87% de diferença entre a densidade teórica e experimental, levando em conta o nanocatalisador produzido no recipiente com capacidade de 200 g do produto, com isto é possível comprovar a formação da fase na estequiometria pré-estabelecida, confirmando assim os dados reportados nos difratogramas de raios X.

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

A espectroscopia na região do infravermelho é uma importante ferramenta para a investigação da formação de fase das nanopartículas de ferritas tipo espinélio, isto porque ela fornece informações não só sobre as posições de íons dos metais bivalentes e trivalentes na estrutura espinélio, como também fornece informações sobre o seu modo de vibração. Para as ferritas as bandas de absorção do espectro são produzidas devido às vibrações dos íons de oxigênio com os cátions presentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na célula unitária.

A Figura 18 (a, b e c) ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 900-200 cm^{-1} , para os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, PM, MM e GM, obtidos por reação de combustão. Foi observada para todos os nanocatalisadores, a presença de bandas abaixo de 1000 cm^{-1} , que por sua vez são características das ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio. Nos espectros de infravermelho para cada nanocatalisador, observou-se a presença de duas bandas de absorção numa frequência de 200-750 cm^{-1} , as quais são características do espinélio AB_2O_4 . Tais bandas são caracterizadas por vibrações dos íons bivalentes e trivalentes na rede do cristal. A banda de absorção ν_2 , localizada na faixa de aproximadamente 550 cm^{-1} é atribuída às vibrações dos sítios tetraédricos e a banda ν_1 , localizada na faixa de aproximadamente 300 cm^{-1} corresponde às vibrações dos sítios octaédricos.

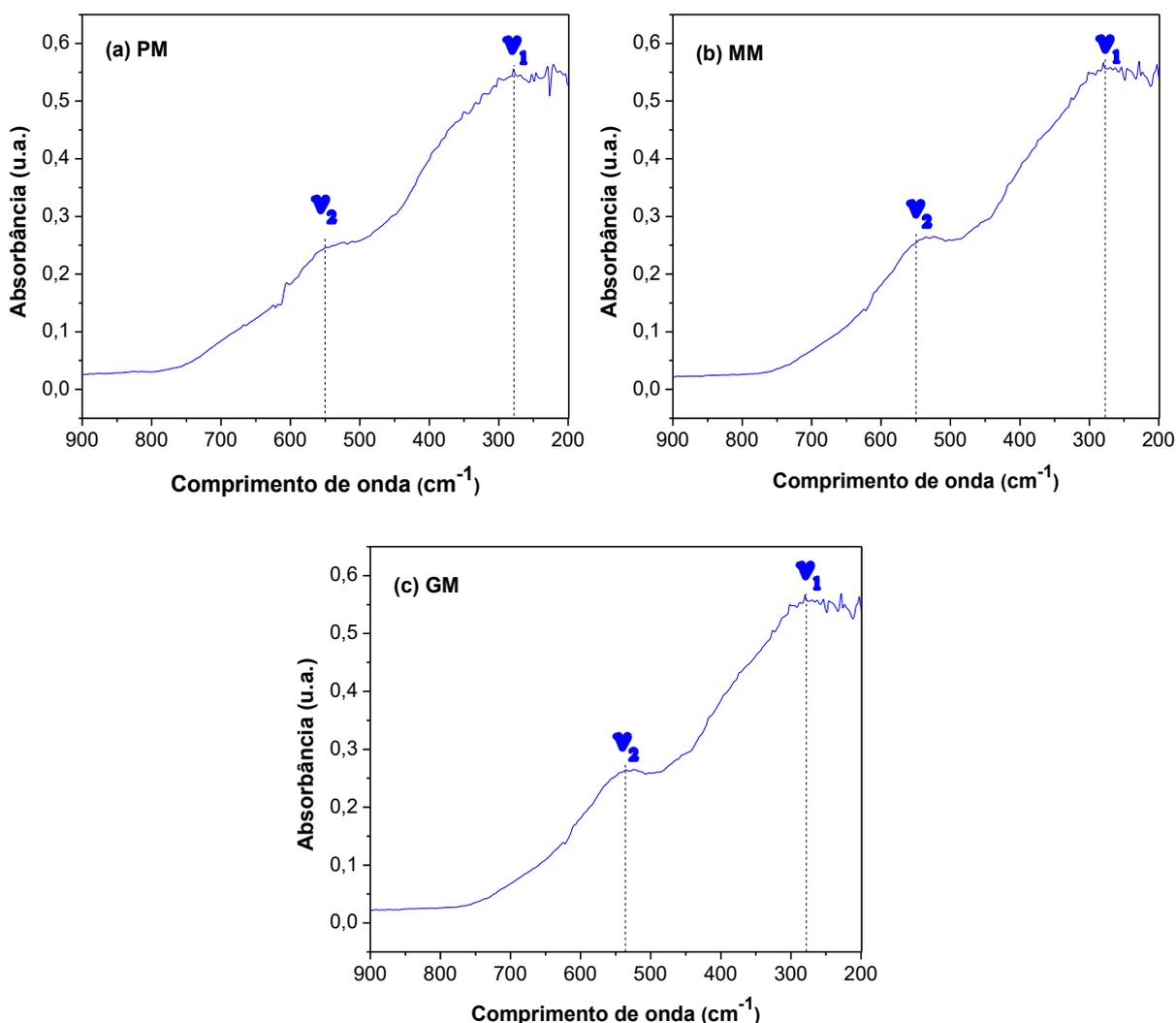


Figura 18 - Espectro na região do infravermelho para os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (a) PM, (b) MM e (c) GM (Autoria própria, 2015).

Estes resultados estão em concordância com a literatura, que reportam estas bandas como sendo atribuídas as vibrações na posição tetraédrica e octaédrica da estrutura do espinélio inverso. A banda ν_1 como sendo vibrações intrínsecas dos sítios octaédricos e a banda ν_2 a vibrações dos sítios tetraédricos (Srivastava *et al.*, 2010; Varshney e Yogi, 2011). Os autores Ghasemi e Mousavinia (2014), objetivando estudar e avaliar as propriedades estruturais e magnéticas de ferritas Ni-Zn (dopadas com cátions trivalentes Al^{3+} e Cr^{3+}) observaram também as bandas de absorção ν_1 e ν_2 , e atribuíram como sendo características do espinélio inverso abaixo de 1000 cm^{-1} . Melo *et al.* (2015), quando estudaram as ferritas magnéticas de $\text{Co}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$, $\text{Ni}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$, $\text{Cu}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$ e $\text{Zn}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$, semelhantemente observaram bandas na faixa de 590 a 600

cm^{-1} para ambas ferritas e atribuíram como sendo do espinélio inverso. Tadjarodi, Salehi e Imani (2015), também observaram as bandas de vibração de espinélio, e propuseram que os íons bivalentes tetraédricos foram frequentemente observados nas frequências de 417 e 550 cm^{-1} , e espécies octaédricas perto da região de 400 cm^{-1} .

4.1.5 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise dos dados de EDX foi em função do prévio conhecimento dos valores teóricos em porcentagem, referentes aos óxidos individuais que constituem a composição estequiométrica em mol dos nanocatalisadores PM, MM e GM, sintetizados por reação de combustão. A Tabela 13 descreve estes valores, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes nas amostras, determinados por EDX realizado em triplicatas. Os cálculos teóricos do percentual dos óxidos presentes estão expressos no Apêndice C. Todos os reagentes utilizados para a síntese dos nanocatalisadores possuem grau de pureza 98%, isto significa que 2% são de impurezas, relatadas pelo fabricante como resíduos de cloreto, sulfato, ferro, cálcio, magnésio, potássio, sódio, níquel, chumbo, zinco e cobalto (Anexo II). As impurezas concernentes aos valores experimentais são atribuídas aos resíduos após ignição e SO_3 .

Tabela 13 - Percentuais de óxidos presentes teóricos e determinados por fluorescência de raios X (EDX) para NiO, ZnO e Fe_2O_3 .

Óxidos	PM	MM	GM
NiO	*E – 16,337 ± 0,323	E – 15,721 ± 0,144	E – 16,574 ± 0,126
	*T – 15,712	T – 15,712	T – 15,712
	*D – 0,625	D – 0,009	D – 0,862
ZnO	E – 13,019 ± 0,210	E – 16,054 ± 0,200	E – 15,280 ± 0,158
	T – 17,113	T – 17,113	T – 17,113
	D – -4,094	D – -1,059	D – -1,833
Fe_2O_3	E – 70,644 ± 0,225	E – 68,225 ± 0,121	E – 68,011 ± 0,379
	T – 67,175	T – 67,175	T – 67,175
	D – 3,469	D – 1,050	D – 0,836

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

De maneira geral, frente aos resultados detectados, expressos na Tabela 13, verificou-se que os valores foram próximos aos valores teóricos calculados, considerando o fato dos reagentes utilizados conterem 2% de impurezas. Entretanto, observa-se que as concentrações do ZnO e Fe₂O₃ para os nanocatalisadores apresentaram pequenas variações em detrimento das concentrações do NiO, que por sua vez se mantiveram muito próximas.

Com base numa análise mais detalhada das variações dos valores dos óxidos de ZnO e Fe₂O₃, possivelmente isto justifica a formação dos traços de segunda fase apresentadas nos difratogramas, que foram atribuídos também a insuficiência das temperaturas de combustão alcançadas. Estas variações é devido principalmente ao balanço de massa estequiométrico feito entre os teores de óxidos presentes nos nanocatalisadores, ou seja, se os teores de ZnO reduziram em média 40,82% do seu valor teórico, em detrimento da elevação dos teores de Fe₂O₃, que em média foi 7,97% do valor teórico, isto como consequência do comportamento dos gases gerados durante as sínteses de combustão, então as quantidades como um todo são balanceadas para atingir um total de 100%.

O efeito comportamental de gases durante as reações, como por exemplo, efeito de volatilização, foram reportados por outros autores como Wang *et al.* (2011) quando sintetizaram pelo método convencional hidrotermal a ferrita Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄, e estudaram a diferença das técnicas de sinterização convencional e em micro-ondas nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas. Ranjith *et al.* (2013) semelhantemente reportaram a elevação do óxido de Fe₂O₃, quando estudaram o efeito das propriedades microestruturais e magnéticas de ferritas Mn-Zn sintetizadas por método de combustão.

4.1.6 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A área de superfície de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e, a magnitude desta área determina que um catalisador promova satisfatoriamente uma reação química. Na maioria das partículas suas superfícies são bastante irregulares e tais irregularidades podem ir desde escala atômica até poros relativamente grandes.

Na área da catálise heterogênea, o método de adsorção gasosa de N_2 a 77 K é muito utilizado para se estudar as propriedades texturais de um catalisador, e se baseia na determinação da quantidade de um gás inerte, requerido para formar uma camada mono molecular sobre a superfície do catalisador, a uma temperatura constante. Assim, a área superficial do catalisador é tida como sendo igual a área a ser ocupada por cada molécula de gás em condições pré-estabelecidas.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os nanocatalisadores PM, MM e GM, estão ilustradas na Figura 19, como resultado da caracterização textural destas NPM's estudadas, obtidas via reação de combustão em pequena e grande escala, utilizando três recipientes de diferentes capacidades. A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a outra linha tracejada na cor vermelha representa dessorção (evaporação de líquidos nos poros).

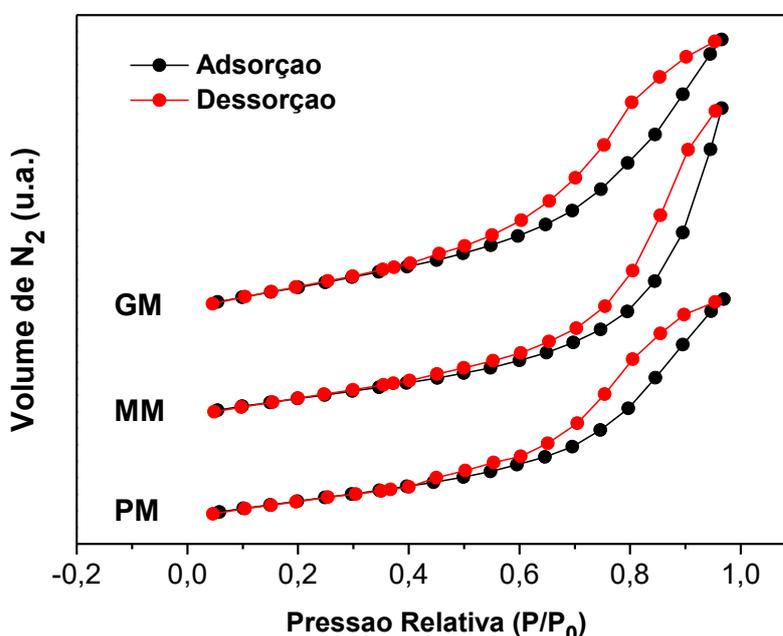


Figura 19 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio dos nanocatalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (Autoria própria, 2015).

Este estudo do fenômeno de adsorção foi feito visando a obtenção de informações concernente a área específica e a estrutura porosa dos nanocatalisadores, visto que a construção da curva isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois seu formato revela detalhes sobre a característica morfológica, ou seja, a forma da curva é função do tipo de porosidade do material heterogêneo catalítico. As isotermas foram plotadas juntas objetivando uma melhor comparação de suas respectivas formas.

Os nanocatalisadores PM, MM e GM apresentaram característica de materiais mesoporos, entretanto, as características das amostras PM e GM foram mais semelhantes entre si em alguns parâmetros, quando comparados com a amostra MM. Desta forma, os nanocatalisadores PM e GM apresentaram estruturas de superfícies com perfil da curva isoterma de adsorção, que de acordo com a classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Sing *et al.*, 1985), se enquadram no tipo IV, sugerindo uma característica mesoporosa dos materiais (poros com raios variando de 10 a 250 Å). Analisando também a forma de histerese que corresponde a diferentes geometrias de poros, pode-se observar que as NPM's dos nanocatalisadores são representadas por *loop* de histerese tipo H3 (que constitui a formação de poros com formato de cunha, cones ou placas paralelas), e também estão associadas a histerese tipo H2 (poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, morfologia tipo garrafa), ou seja, os nanocatalisadores apresentaram poros de diversos formatos e tamanhos.

O nanocatalisador MM apresentou estrutura de superfície com perfil da curva isoterma de adsorção variando entre o tipo IV (sólidos com mesoporos) e o tipo II (sólidos não porosos ou macroporos) correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas que típica de materiais heterogêneos. A forma de histerese foi representada por *loop* de histerese tipo H3, cujos poros possuem formato de cunha, cones ou placas paralelas. Logo, isto sugere poros mais regulares quando comparados aos poros apresentados pelos nanocatalisadores PM e GM. Desta forma, isto tem correlação direta com a sua estrutura, uma vez que o nanocatalisador MM se mostrou mais cristalino em relação aos outros nanocatalisadores, pois quanto maior a organização estrutural, maior a possibilidade de partículas com formatos mais uniformes, gerando poros igualmente uniformes.

De acordo com a literatura, pode-se existir materiais que apresentam isotermas que não se enquadram claramente em um único tipo de isoterma padrão, apresentado características de mais de um tipo delas. A exemplo, adsorvatos com microporos e mesoporos exibem uma mistura de isoterma do tipo I com o tipo IV (Setton, Bernier e Lefrant, 2002; Figueiredo e Moulijn, 1985). Esta característica de um único tipo de material apresentar mais de um tipo de isoterma, foi semelhantemente reportada por Leal (2013) quando preparou o espinélio $ZnAl_2O_4$ por reação de combustão, visando avaliar seu desempenho como catalisador na transesterificação do óleo de soja para obtenção do biodiesel. No trabalho foi

reportado que o espinélio ZnAl_2O_4 também apresentou um perfil de isoterma variando entre os tipos II e IV, correspondendo a um material de característica heterogênea.

Quanto as histereses, foi reportado por Silva, Rodrigues e Nono (2008), que o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas. A literatura também reporta que a histerese do tipo H3, está normalmente associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda e, que é caracterizada por apresentar diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção sofridos pelos materiais adsorventes. Korichi *et al.* (2012) abordaram que a curva deste sistema apresenta um patamar para valores de P/P_0 entre 0 e 0,4 e depois um ramo de histerese na região de elevada pressão relativa com declividade bastante acentuada, demonstrando assim a formação de multicamadas e a presença de mesoporos interpartículas, ou seja, poros que se originaram em virtude da aglomeração de pequenos cristais.

Na Tabela 14 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p), relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c) e o volume adsorvido de N_2 , referente as amostras dos nanocatalisadores PM, MM e GM. Para catálise, é requerido que os poros do catalisador sejam suficientemente grandes e acessíveis às moléculas de triacilglicerídeos, de modo que permita o necessário movimento dentro dos poros, para que a reação suceda com alta atividade. Por exemplo, segundo Balakos e Hernandez (1997), quando abordaram sobre o tamanho relativo dos componentes de uma reação catalítica, exemplificaram que para uma partícula de triacilglicerídeo de 1,5-2,0 nm são necessárias partículas com poros de 2 a 10 nm.

Tabela 14 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM).

NPM's	Área superficial (S_{BET}) (m^2g^{-1})	Tamanho de partícula (D_{BET}) (nm)	Volume do poro (V_p) (cm^3/g)	Raio do poro (R_p) (Å)	D_{BET}/T_c^*
PM	65,289±0,324	17,14±0,085	0,167±0,015	42,754±4,739	0,41
MM	50,942±0,076	21,97±0,036	0,171±0,011	48,042±10,228	0,69
GM	64,171±1,074	17,44±0,293	0,152±0,007	32,630±5,121	0,47

* T_c = Tamanho de cristalito.

Os dados apresentados expressam que o maior valor médio de área superficial específica, de $65,29 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foi obtido pelo nanocatalisador PM, e o menor valor de área superficial foi de $50,94 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtido pelo nanocatalisador MM. Conseqüentemente, ambos apresentaram respectivamente, o menor (17,14 nm) e o maior (21,97 nm) valor de tamanho de partículas. Entretanto, as áreas superficiais dos nanocatalisadores PM e GM foram muito próximas, visto que para o GM o valor médio de área superficial obtido foi de $64,17 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, com tamanho médio de partícula de 17,44 nm, ou seja, apenas 1,7% de diferença entre as suas respectivas áreas de superfície.

Comparando os resultados de tamanho de partículas apresentados para os nanocatalisadores obtidos por reação de combustão em diferentes bateladas de produção, com o tamanho de partícula reportado por Ghasemi e Mousavinia (2014) ao sintetizarem o mesmo sistema pelo método sol-gel, cujos valores foram entre 1-4 μm (1000-4000 nm), verifica-se a eficiência da técnica por reação de combustão na produção de nanomateriais em escala piloto.

Então, com relação ao tamanho de partícula obtido pela área superficial, um gás (N_2) é que passa entre as partículas, logo quanto mais finas elas forem e mais porosidade interpartícula existir, a leitura feita na passagem do gás indicará uma maior área superficial, que é a área de contato. Diante deste contexto da importância exercida pela característica porosa dos nanocatalisadores, foram plotadas as curvas de isoterma obtidas em triplicatas por BET (Figura 20), para uma melhor visualização e entendimento da porosidade dos nanocatalisadores em estudo.

Assim, procurou-se correlacionar o volume de poros (que são os vazios entre os aglomerados das nanopartículas, que formam a sua estrutura) com os seus respectivos volumes adsorvidos de N_2 . Percebe-se então, que o nanocatalisador MM foi o que apresentou maior volume de N_2 adsorvido, com valor médio de $109,98 \text{ cm}^3/\text{g}$, seguido do GM e PM, com valores médios de $97,97$ e $95,60 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Isto provavelmente está relacionado com a porosidade de cada nanocatalisador, ou seja, quanto maior a porosidade maior é o volume de N_2 adsorvido, confirmando assim os valores de volumes de poros obtidos, que foram em média respectivamente de $0,171$; $0,152$ e $0,167 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Conseqüentemente, nesta mesma ordem, têm-se os valores dos raios dos poros, que foram de $48,042$; $32,630$ e $42,754 \text{ \AA}$, ou seja, quanto maior foram, maior o volume respectivo associado. Logo, isto corrobora aos formatos dos poros obtidos pelos nanocatalisadores PM e GM, que segundo as histereses apresentaram

geometrias mais variadas, e inclusive a de poros fechados, o que dificulta o processo de adsorção/dessorção, levando possivelmente a uma menor porosidade, quando comparada ao nanocatalisador MM.

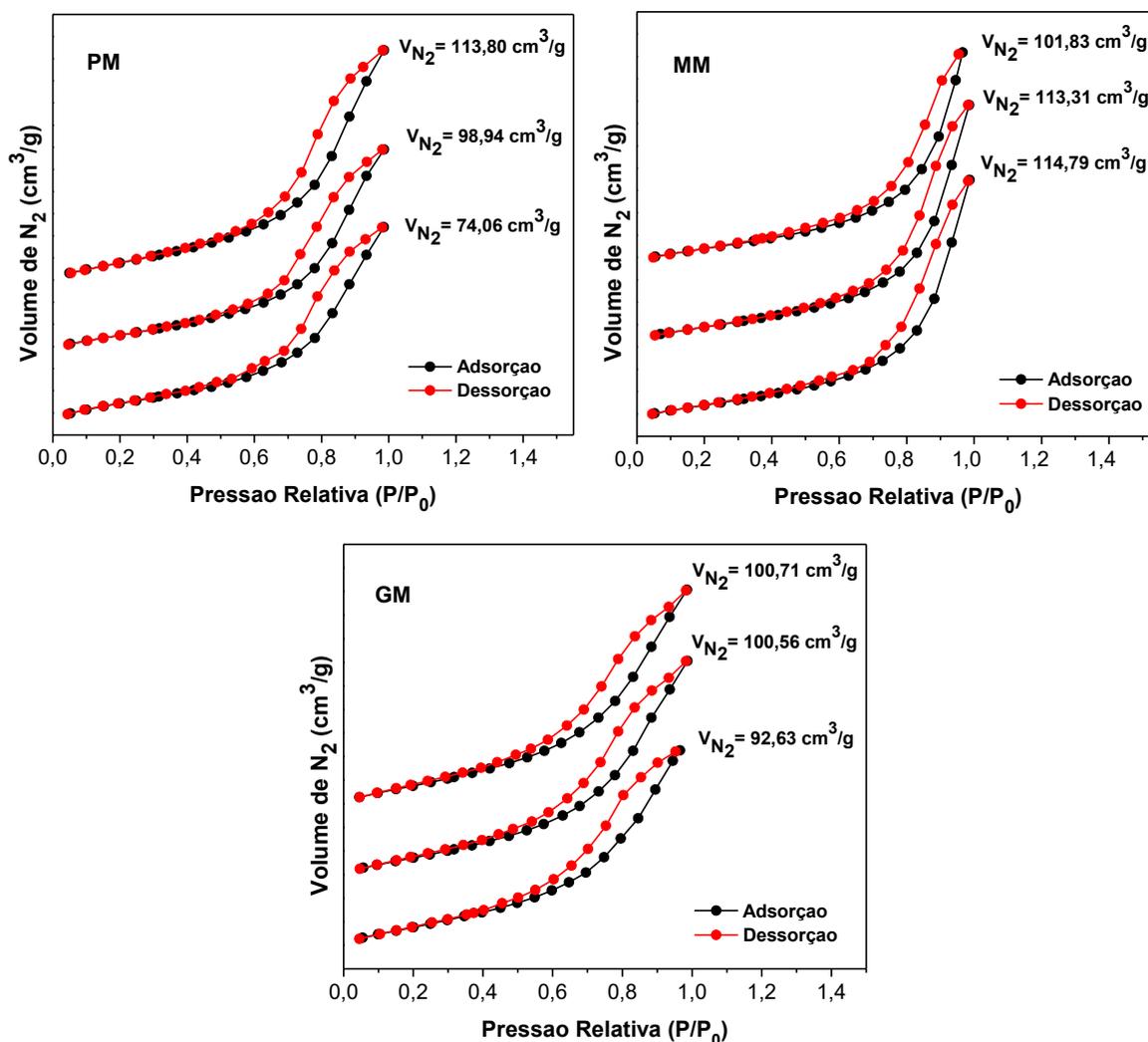


Figura 20 - Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ em triplicatas dos nanocatalisadores de Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ (Autoria própria, 2015).

Ainda se observou na Tabela 14, mediante os valores da relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_C), que para os três nanocatalisadores esta relação foi menor que 1, ou seja, são constituídos por partículas muito pequenas (nanométricas e monocristalinas. Sabe-se que quanto mais próximo de 1 for esta relação, mais sugere que o tamanho de partícula é próximo do tamanho do cristal, indicando desta maneira que a partícula tende a ser monocristalina, confirmando assim a maior cristalinidade obtida por MM, como também corroborando às atribuições levantadas de que em virtude da estrutura, as partículas teriam formatos

mais uniformes. Ademais, como para o nanocatalisador MM a relação D_{BET}/T_c aumentou em consideração a relação do PM e GM, isto também indica que o estado de aglomeração se tornou maior, podendo isto possivelmente justificar a presença de poros fechados em virtude da aglomeração do material.

Portanto, os resultados obtidos são sobremaneira atrativos para catálise, visto que atualmente, o desenvolvimento de catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos mediante sua expansão da área superficial, tornou-se o expressivo desafio da comunidade científica e empresarial (Chaturvedi, Dave e Shah, 2012). A redução do tamanho da partícula destes materiais, até uma escala nanométrica, vem sendo alvo de diversos estudos, pois conforme Moshfegh (2009), os nanocatalisadores proporcionam um aumento da razão área superficial/volume, levando a elevadas atividades catalíticas, quando comparados aos tradicionais catalisadores com largos cristais, resultando assim em alta reatividade química.

4.1.7 Distribuição Granulométrica (DG)

Os poros de um catalisador são interstícios contínuos e interconectados, estatisticamente homogêneos, entre os aglomerados irregulares compostos por partículas, dando origem a estrutura do sólido. Segundo Lohse (1945), estes interstícios ocupam parte do volume do catalisador, chegando até cerca de 80%. Os poros são classificados de acordo com seus tamanhos, desta forma, são considerados microporos (menores que 2 nm), mesoporos (classificados entre 2 e 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). A distribuição de tamanhos de poro e de partículas também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa de um catalisador, pois está relacionado à sua área total.

As análises granulométricas estão ilustradas graficamente na Figura 21 (a, b e c), que expressam os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalentes em função do volume cumulativo dos nanocatalisadores PM, MM e GM, obtidos por reação de combustão em escalas de 10, 100 e 200 g/produto. De forma geral, observar-se uma distribuição relativamente larga, exibindo um comportamento simétrico e monomodal, cujos diâmetros medianos (50%) são de 39,87; 43,58 e 40,55 nm. Assim, ambos apresentaram curvas com praticamente a mesma largura, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

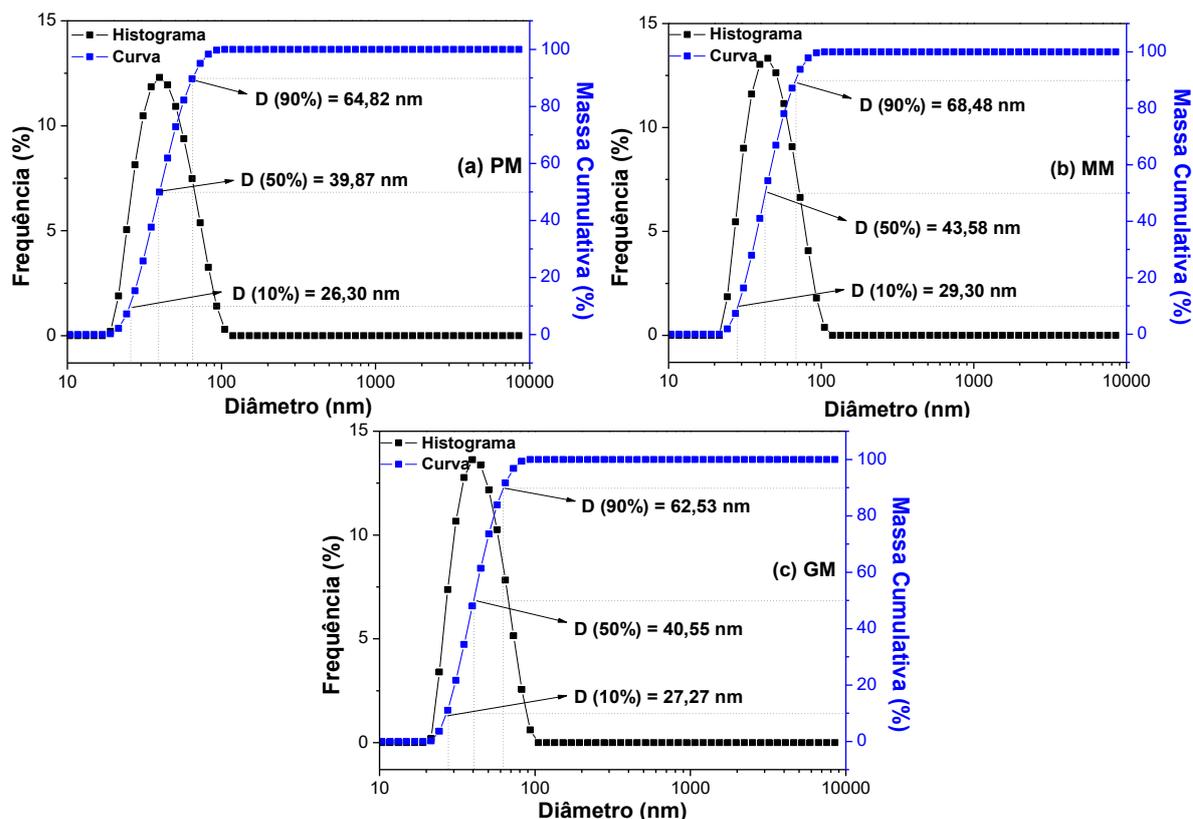


Figura 21 - Distribuição granulométrica dos nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM) (Autoria própria, 2015).

Na Tabela 15 estão apresentados o tamanho dos diâmetros das partículas dos nanocatalisadores PM, MM e GM, em conformidade com os índices de distribuição de tamanho de partícula D (10%), D (50%) e D (90%), respectivamente. Os parâmetros D (10%) e D (90%) estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D (50%) está correlacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (D_m).

Tabela 15 - Diâmetros das partículas dos nanocatalisadores PM, MM e GM, de acordo com os índices de distribuição.

Nanocatalisadores	D (10%) (nm)	D (50%) (nm)	D (90%) (nm)
PM	26,30	39,87 ± 0,344	64,82
MM	29,30	43,58 ± 0,429	68,48
GM	27,27	40,55 ± 0,220	62,53

De forma geral, observar-se que o tamanho dos diâmetros das partículas alcança uma variação crescente, do início em D(10%) até D(90%) para ambos

nanocatalisadores. Fixando o diâmetro mediano $D(50\%)$, os nanocatalisadores PM, MM e GM apresentaram tamanhos de partículas próximos, com valores de 39,87; 43,58 e 40,55 nm, de forma que se obteve curvas de distribuição praticamente da mesma largura, indicando boa semelhança na distância média de separação entre as partículas. Estes resultados delineiam o mesmo comportamento observado para os tamanhos de cristalito calculados para a reflexão de primeira ordem (intensidade 100) correspondendo à família de planos {113} do espinélio inverso $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, que foram em média de 42,10; 32,06 e 36,93 nm, para os nanocatalisadores PM, MM e GM, respectivamente.

Desta maneira, concernente aos diferentes recipientes utilizados para síntese dos nanocatalisadores, pode-se inferir que não houve uma grande variação no crescimento das partículas, tendo assim comportamentos muito próximos. Além disto, fixando o tamanho mediano de partícula, observa-se que embora os valores obtidos sejam próximos, os nanocatalisadores PM e GM apresentaram menores tamanhos quando comparados ao nanocatalisador MM, coincidindo desta maneira com os resultados reportados para tamanhos de partículas na análise textural.

4.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Concernente a morfologia dos materiais, o processo de aglomeração das partículas refere-se à adesão destas entre si, por forças de atração fracas como as de Van der Waals, que por sua vez são consideravelmente mais intensas em partículas na escala nanométrica. Portanto, os materiais aglomerados formados por ligações fracas interpartícula são facilmente desaglomerados em meio líquido ou fisicamente. Por outro lado, a agregação refere-se a partículas que sinterizam incipientemente, tornando difícil a quebra do aglomerado de partículas (Reed, 1996). Tais características favorece às nanopartículas elevada área de superfície e elevada tensão superficial (área de contato), o que as tornam mais reativas, favorecendo a formação de aglomerados conhecidos por “*soft*” ou comumente moles ou não densos.

Então, nas Figuras 22, 23 e 24 encontram-se ilustradas as morfologias dos nanocatalisadores PM, MM e GM. De maneira geral, em 22(a), 23(a) e 24(a) verificou-se a formação de aglomerados não densos na forma de blocos irregulares, de aspecto frágil, e com presença de poros, os quais são provenientes dos gases de combustão expelidos durante a síntese. A característica da porosidade presente, pode ser

atribuída ao comportamento do combustível na reação, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por entalpia e pela temperatura da chama gerada durante a combustão, que por sua vez é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor.

Mediante as Figuras 22(b), 23(b) e 24(b), verificou-se que estes aglomerados são formados por partículas pequenas ligadas por forças fracas (ou seja, as partículas estão apenas em contato umas com as outras, sem observar pré-sinterização), sendo, portanto, facilmente desaglomerados. Experimentalmente, durante o processo de peneiramento, foram verificados aglomerados friáveis, ou seja, a desaglomeração dos materiais foi de fácil procedimento.

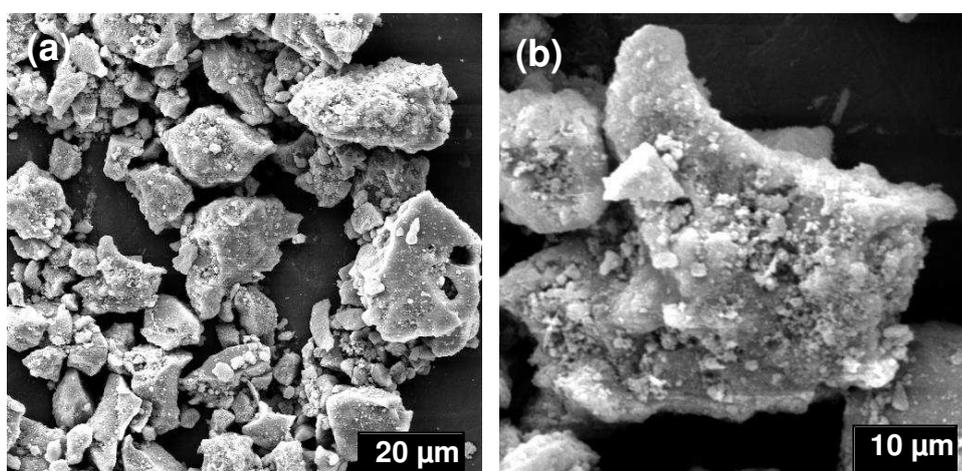


Figura 22 - Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador PM: (a) 20 µm aumento de 500x e (b) 10 µm, aumento de 2000x (Autoria própria, 2015).

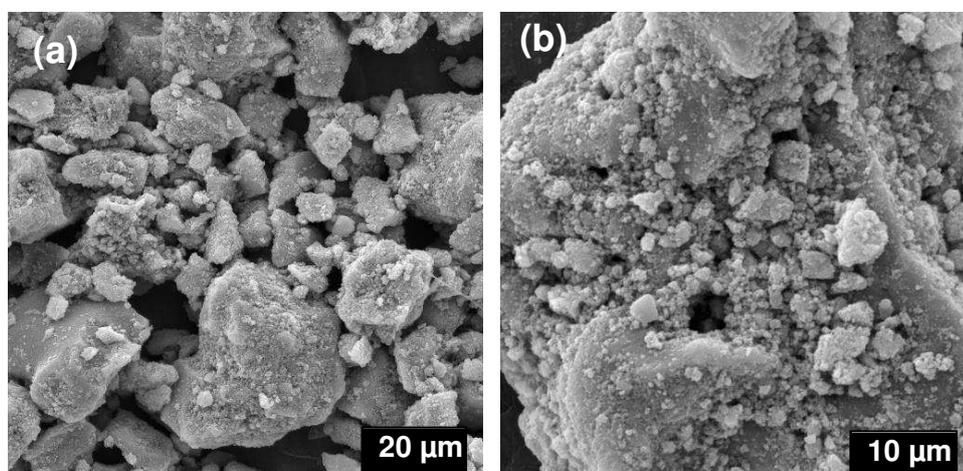


Figura 23 - Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador MM: (a) 20 µm e (b) 10 µm (Autoria própria, 2015).

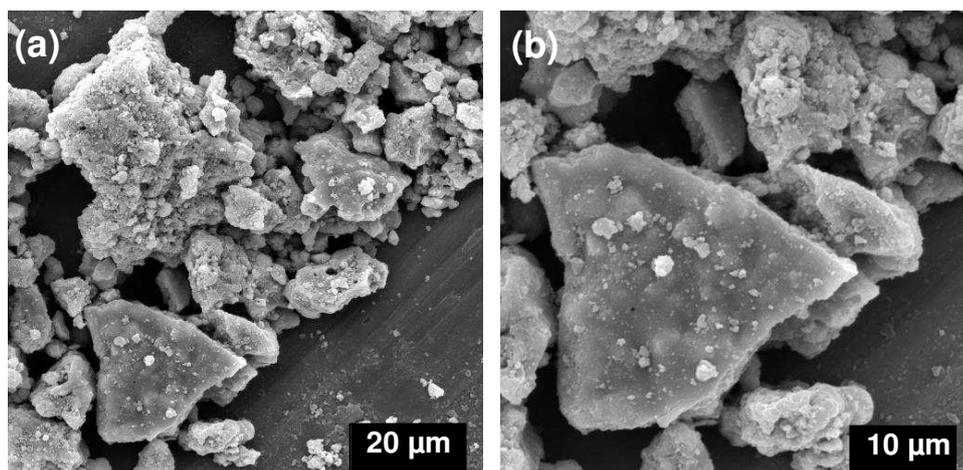


Figura 24 - Morfologias obtidas por MEV para o nanocatalisador GM: (a) 20 µm, e (b) 10 µm (Autoria própria, 2015).

Por outro lado, os nanocatalisadores PM, MM e GM apresentaram aglomerados com formato irregular e com uma estreita distribuição de tamanho. Para o PM os tamanhos dos aglomerados variaram entre 1,35 e 14,21 µm, cujo tamanho médio foi de 6,16 µm. Para MM os tamanhos variaram entre 2,17 e 26,73 µm, com tamanho médio de 9,12 µm. Para GM os tamanhos variaram entre 1,76 e 28,65 µm, com tamanho médio de 8,79 µm. Os tamanhos dos aglomerados foram calculados a partir da contagem de 15 aglomerados para cada nanocatalisador. A contagem foi feita em regiões distintas das micrografias e os valores dos cálculos destes tamanhos estão expostos no Apêndice D.

Assim, as micrografias revelam que a morfologia das NPM's dos nanocatalisadores é constituída por aglomerados na forma de blocos irregulares constituídos por partículas finas ligadas fracamente. Isto confirma a análise dos resultados discutidos anteriormente para o tamanho de partícula obtido por intermédio da área superficial, visto ser conhecido que quanto menor o tamanho de partículas, maior a sua área superficial, o que gera força motriz para favorecer o aumento do estado de aglomeração e/ou agregação. Deraz e Abd-Elkader (2014), quando sintetizaram nanoferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão e avaliaram sua morfologia por meio da microscopia eletrônica de varredura, também observaram um material com aglomerados de característica esponjosa e frágil. Santos *et al.* (2015), estudando ferritas Ni-Zn como sintetizadas e silanizadas, observaram semelhantemente, a presença de aglomerados na forma de blocos irregulares de aspecto frágil.

4.1.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Na Figura 25 encontra-se ilustrada a micrografia em campo claro e seu respectivo padrão de difração policristalino do nanocatalisador PM. Verificou-se uma morfologia baseada em aglomerados de nanopartículas fracamente interligadas. Esta aglomeração é típica principalmente em materiais preparados quimicamente e surgem por consequência da formação de muitas partículas primárias (nanopartículas), que tendem a interligar-se fracamente.

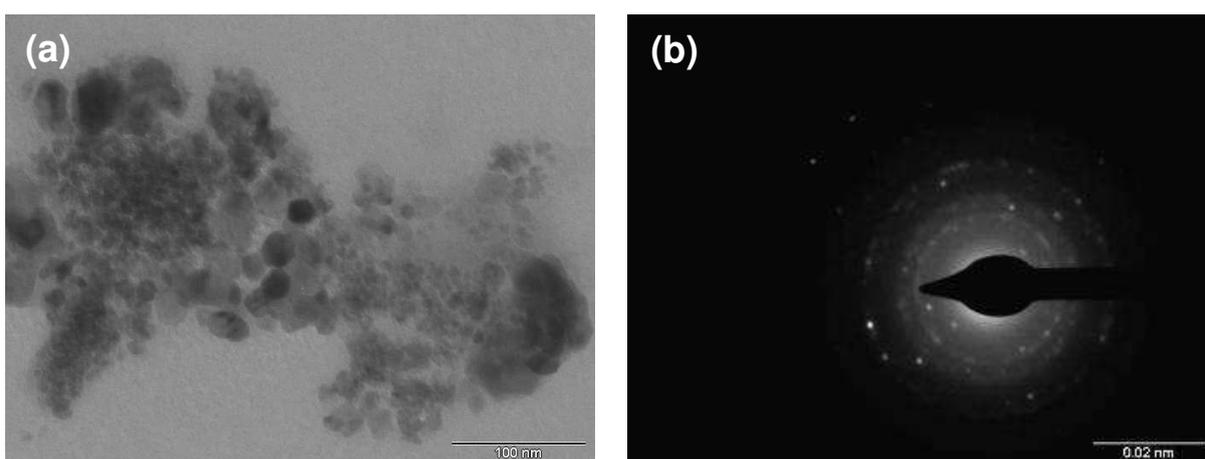


Figura 25 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão para o nanocatalisador PM e (b) padrão de difração policristalino (Autoria própria, 2014).

A micrografia da Figura 25(a) exibe um grande aglomerado com tamanho médio de 320 nm, constituído de partículas nanométricas, apresentando formato tanto lamelar e ovalar quanto aproximadamente esférico, com tamanho médio de 18 nm. O tamanho foi calculado a partir da contagem de 15 nanopartículas distribuídas em várias regiões distintas da micrografia, como exposto no Apêndice E. Este tamanho de partícula foi consideravelmente inferior ao relatado por Wang *et al.* (2016), que foi cerca de 50 nm, quando sintetizaram pelo método sol gel a ferrita de $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, cujas partículas se apresentaram semelhantemente sob a forma de estrutura lamelar.

De acordo com o padrão de difração (Figura 25(b)), é possível visualizar diferentes anéis concêntricos e bem definidos, correspondentes às reflexões permitidas das diferentes famílias de planos atômicos que constituem a amostra, confirmando, portanto, sua natureza cristalina e nanométrica. O fenômeno de aglomeração ocorreu, devido a tendência das nanopartículas de reduzir seu estado de energia, desta forma tendem a se juntar formando aglomerados. Além do mais, a

tendência de formar uma ligação de Van der Waals altamente reativa é proporcional ao volume das nanopartículas, e isto está associado a interação ou atração estática entre elas, o que origina os aglomerados.

Assim, os resultados obtidos foram obviamente menores do que os estimados através de medições de raios X, e estão de acordo com os resultados reportados no BET.

O tamanho de partícula obtido por MET para o nanocatalisador PM foi inferior ao valor reportado por Gabal, Al Angari e Al-Agel (2015), quando sintetizaram ferritas de Ni-Zn por meio de decomposição do oxalato, cujo tamanho médio foi 20 nm. Abbas, Parvatheeswara Rao e Kim (2014) quando estudaram a obtenção de nanoferritas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ sintetizadas por duas rotas diferentes, o método sonoquímico e o poliol, reportaram que o tamanho médio obtido pelo método poliol e sonoquímico foram de 25 e 40 nm, respectivamente. Deste modo, destaca-se mais uma vez a eficiência da técnica de reação de combustão para obtenção de partículas em escala nanométrica.

Desta forma, espera-se que para os demais nanocatalisadores, MM e GM, que por sua vez possuem as mesmas características intrínsecas e foram sintetizados também por reação de combustão, desenvolvam características morfológicas semelhantes.

4.1.10 Medidas Magnéticas

Na catálise, os pontos de maior evidência nos materiais nanomagnéticos são a sua elevada área superficial, a facilidade de recuperação por intermédio de campo magnético (ímã), o reuso e a presença de sítios ativos básicos ou ácidos (Guo *et al.*, 2012; Jing *et al.*, 2015). Além do mais, normalmente os catalisadores heterogêneos são separados do meio reacional mediante intensas etapas de filtração e/ou centrifugação, assim, muita investigação tem sido dedicada ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos magnéticos que são facilmente separáveis. Logo, o fato dos nanocatalisadores PM, MM e GM, possuírem elevadas áreas de superfícies (o que favorece também a presença de sítios ativos), além de apresentarem propriedades magnéticas (que contribui efetivamente para evitar a perda do catalisador e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação), isto coloca os catalisadores magnéticos como mais vantajosos do que os

catalisadores heterogêneos convencionais, como potenciais produtos na área catalítica.

Na Figura 26 encontra-se apresentado a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H para os nanocatalisadores PM, MM e GM resultantes da síntese por reação de combustão em diferentes bateladas. As propriedades magnéticas de ferritas são sensivelmente dependentes da estrutura, da composição, dos defeitos, do tamanho dos cristalitos, da tensão interna e da distribuição de cátions.

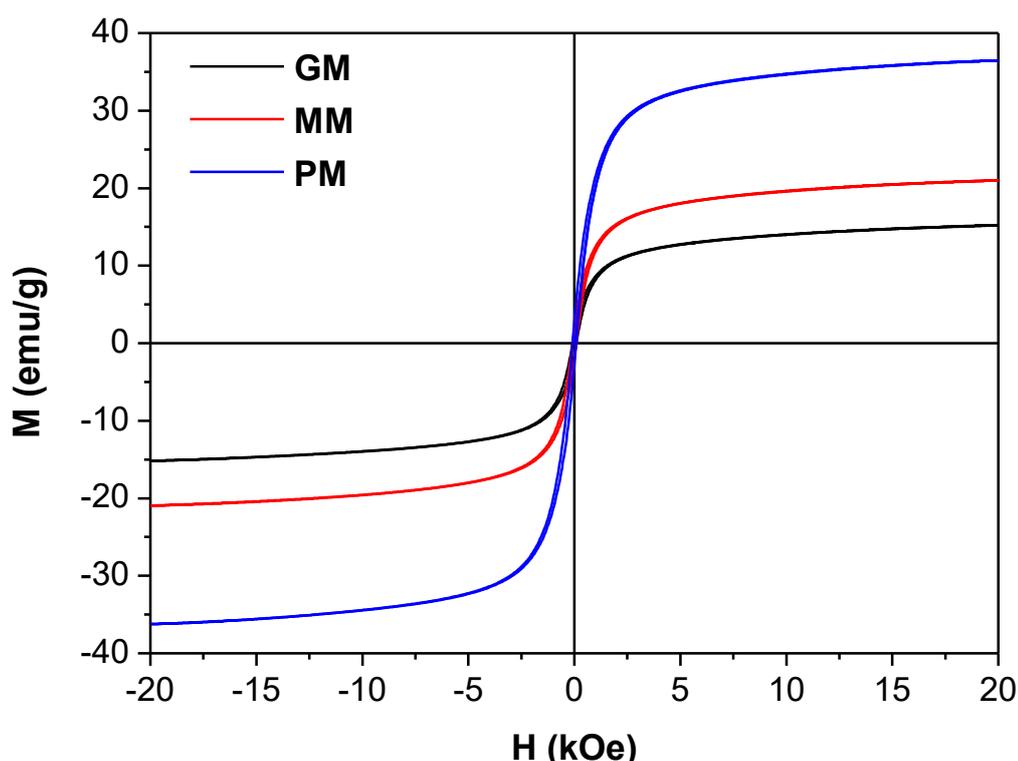


Figura 26 - Curvas de histerese $M \times H$ dos nanocatalisadores PM, MM e GM.

Observou-se que as três amostras possuem curvas de histerese de comportamento ferrimagnético, que são características de materiais magnéticos moles (*soft*), os quais magnetizam e desmagnetizam com baixos valores de campo, devido aos seus pequenos valores de magnetização remanente e coercividade, porém diferentes de zero, deste modo, revelando a formação completa do ciclo estreito de histerese magnética.

Em geral, um material com uma coercividade maior que 10^4 A/m é atribuído como duro, e um outro que tenha coercividade menor que 500 A/m é atribuído como mole (Sinnecker, 2000).

Para um melhor entendimento, as curvas de histerese de cada amostra foram plotadas individualmente com as suas respectivas ampliações para visualização da determinação da magnetização remanente (M_r) e do campo coercitivo (H_c), conforme apresentado na Figura 27.

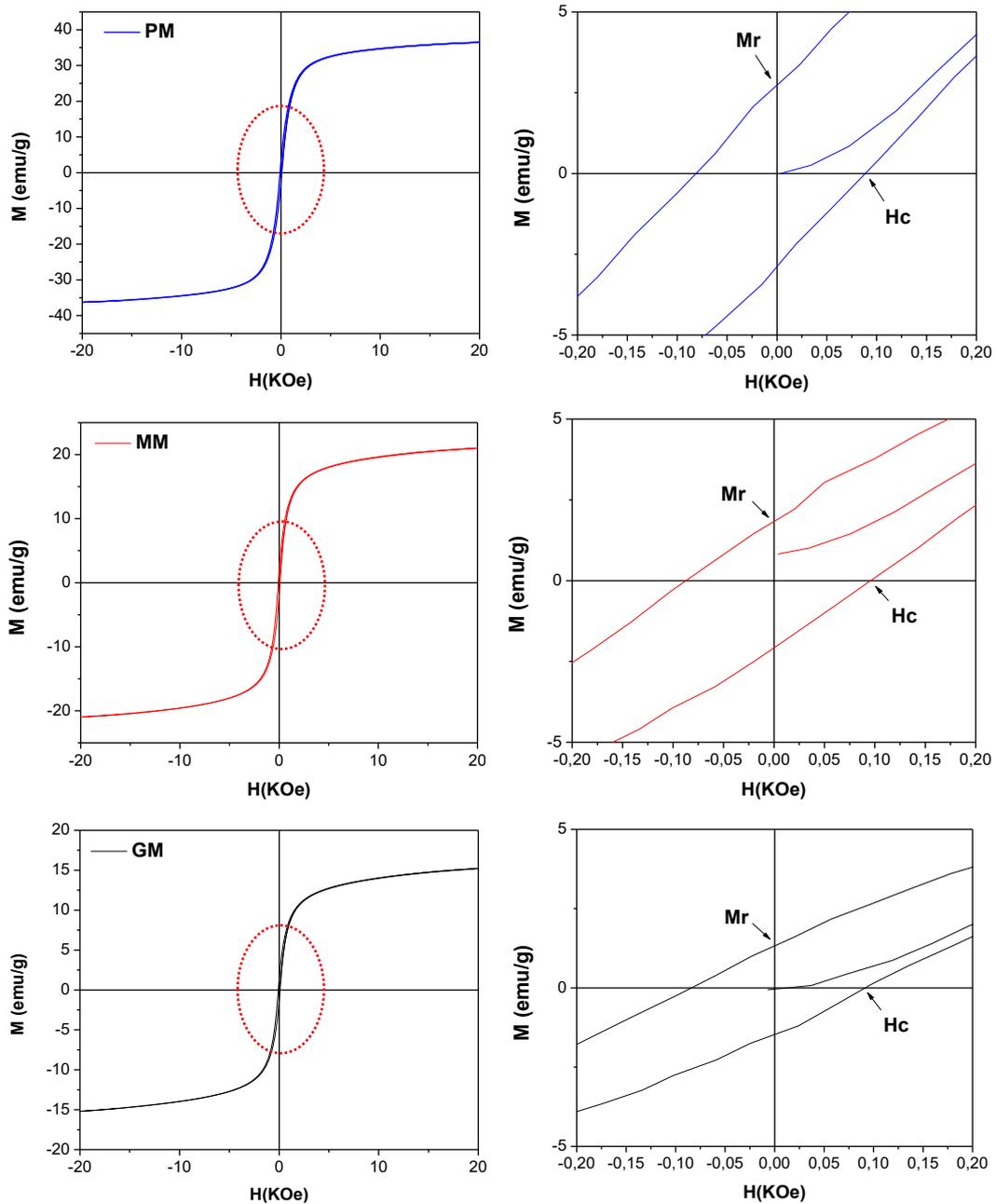


Figura 27 - Curvas de histerese $M \times H$ dos nanocatalisadores PM, MM, GM e suas respectivas ampliações para determinação da M_r e do H_c (Autoria própria, 2016).

Na Tabela 16 foram apresentados os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação (M_s), magnetização remanescente (M_r) e campo coercivo (H_c)) calculados a partir das curvas de histerese dos nanocatalisadores PM, MM e GM. Observa-se de forma geral que o maior valor de magnetização de saturação foi apresentado pela amostra PM, a qual foi sintetizada na menor escala de produção (10 g/batelada), e o menor valor de magnetização foi apresentado pela amostra GM, sintetizada na maior escala (200 g/batelada).

Tabela 16 - Parâmetros de histerese para dos nanocatalisadores PM, MM e GM.

Amostra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (KOe)
PM	36,5702	2,7717	0,0896
MM	20,9721	1,7996	0,0965
GM	19,8312	1,3244	0,0928

O valor da magnetização de saturação máxima para a amostra PM, MM e GM foram de 36,5702; 20,9721 e 19,8312 emu/g, respectivamente. A magnetização máxima apresentada por PM foi 74,37 e 84,41% superior as apresentadas por MM e GM, respectivamente. Estes valores de magnetização para PM, MM e GM foram 54,29; 73,78 e 75,21% inferiores ao valor de 80,0 emu/g reportado por Jacobo e Bercoff (2016), quando sintetizaram pelo método sol gel a ferrita Ni-Zn para investigar a propriedades estruturais e eletromagnéticas deste material puro e quando em substituição à íons de ítrio.

Esta discrepância se deve principalmente ao tipo do método empregado para as sínteses, onde a reação de combustão foi consideravelmente mais eficiente para produção em nanoescala, cujos tamanhos de partículas (17,14; 21,97; 17,44 nm) foram bem inferiores ao valor reportado para o método sol gel (350 nm). Esta afirmação pode ser respaldada pelo relato de Ramesh *et al.* (2016), que as ferritas Ni-Zn são excelentes materiais magnéticos moles e que é bem conhecido que as propriedades das ferritas são altamente sensíveis ao método de preparação, as condições de sinterização e modificações químicas.

Conforme Das e Singh (2016), em geral, as propriedades magnéticas dependem de vários fatores, tais como o tamanho, o formato e a distribuição de cátions. Estes autores obtiveram tamanhos de partículas de 40 a 110 nm para a ferrita $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ sintetizada pelo método da autocombustão, cuja magnetização foi de

73,13 emu/g, valor este que é mais elevado que a magnetização de 59,0 emu/g relatado por Masrouf *et al.* (2014), para as partículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ produzidas a granel pelo método do estado sólido. Os autores mencionaram que o aumento da magnetização pode ser explicado com base em mudanças nas interações de troca entre as sub-redes tetraédricas e octaédricas devido a cristalinidade, forma das partículas e direção da magnetização.

Vários outros autores reportam em seus estudos sobre as características magnéticas da ferrita Ni-Zn, e reportam as mesmas atribuições para dependência da magnetização, por exemplo, cita-se:

Valenzuela, Gaudisson e Ammar (2015), que obtiveram uma magnetização de saturação máxima de 38 emu/g, quando sintetizaram por meio do método poliol a ferrita $\text{Zn}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Darwish *et al.* (2015), quando sintetizaram pelo método de coprecipitação a ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtiveram um valor da magnetização de saturação de 43 emu/g.

Abdullah Dar *et al.* (2014), quando estudaram as propriedades estruturais e magnéticas da ferrita $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por co-precipitação, obtiveram uma magnetização de saturação de 15 emu/g. Segundo os autores, o pequeno valor de M_s pode ser justificado com base na redistribuição dos cátions para estes materiais, sendo que na ferrita Ni-Zn, os íons Zn^{2+} ocupam o sítio tetraédrico (A) e íons Ni^{2+} ocupam o sítio octaédrico (B) da rede do espinélio inverso (B)[AB] O_4 .

Džunuzović *et al.* (2015), estudando as nanopartículas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0$) sintetizadas pelo método de combustão, relataram que com a adição de Zn (que é não magnético), a migração de íons Fe^{3+} a partir dos sítios tetraédricos (A) para os sítios octaédricos (B) resultou no enfraquecimento da interação de troca de A-B. Assim, o equilíbrio entre os íons Fe^{3+} nessas duas posições foi interrompido, causando um aumento na magnetização. Por outro lado, um aumento no teor de Zn a partir de 0,7 levou ao aumento da interface dos grãos, o que diminuiu a magnetização de saturação. Estes autores compararam os seus resultados com os de outros pesquisadores que utilizaram o método citrato precursor e o método mecânico para sintetizar o mesmo sistema, e destacaram que os resultados da magnetização de saturação foram superiores e atribuíram isto a escolha do método de síntese das nanopartículas.

Logo, os valores de magnetização deste presente trabalho de tese em função dos tamanhos de partículas obtidos, estão consistentes aos tamanhos de partículas e

magnetização reportadas por diversos outros pesquisadores, pois a magnetização é fortemente influenciada pelo tamanho de partículas. Isto se deve ao fato de que para os diferentes métodos de síntese, a magnetização se dá conforme seja a distribuição dos cátions nos interstícios disponíveis, o que afeta as interações de troca e, portanto, o momento magnético total da ferrita.

Isto pode ser respaldado devido ao momento magnético de Bohr, que está relacionado a maior ou menor ocupação de íons nos sítios octaédrais (*spin down* ou *spin up*, respectivamente), ocasionando aumento ou redução do momento magnético total da rede. No entanto, como relatado por Castro *et al.* (2014), por outro lado, as características extrínsecas como tamanho de grão e/ou partícula influenciam a área de domínio magnético e podem contribuir para o aumento da magnetização, pois quanto maior o tamanho da partícula e/ou dos grãos, menor o número de barreiras, favorecendo uma maior magnetização.

Assim, fica evidenciado que as amostras sintetizadas por reação de combustão em diferentes bateladas são extremamente nanométricas, apresentam boa magnetização de saturação e são muito reativas, o que é perfeitamente adequado para muitas aplicações, como a catálise.

Na finalidade de ilustrar a excelente resposta magnética da nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foi selecionada a amostra GM, sintetizada na maior escala, a qual apresentou a menor magnetização de saturação quando comparada as demais amostras, e submetida a um teste experimental (Figura 28), onde as suas nanopartículas responde prontamente aos estímulos de um campo magnético externo (ímã), o que possibilita melhores meios de sua recuperação, por intermédio de um método simples, rápido e eficiente.

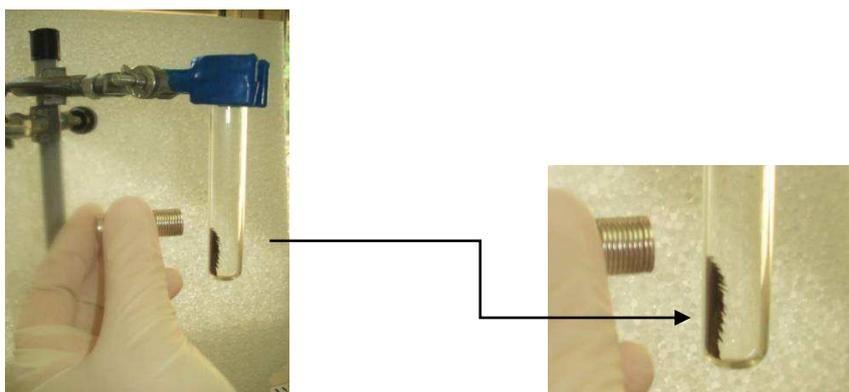


Figura 28 - Resposta magnética das nanopartículas da amostra GM frente ao estímulo de um ímã.

4.1.11 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os materiais cerâmicos porosos reúnem características tais como alta resistência química, térmica e mecânica, alta permeabilidade, valores de densidade intermediária e tempo de vida longo. Para catálise, estas características são requisitos importantes para constituir um catalisador. Particularmente, a resistência térmica é fundamental para que se tenha um bom catalisador, e pode ser aferida mediante uma análise termogravimétrica (TGA e DTG) onde a massa do catalisador numa atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo).

Na área catalítica, a TG é usada para se estudar em detalhes o caminho das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, visando estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida, ou a temperatura onde se iniciam os processos como os de decomposição, sinterização e mudança cristalina. Deste modo, autores como Brown (1988), abordaram que as curvas de variação de massa em função da temperatura obtida a partir de uma termobalança, permitem obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento.

A Figura 29 ilustra os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TG/DTG para os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (PM, MM e GM), a partir dos quais foi possível determinar as temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de decomposição e as perdas de massa (%).

De maneira geral, para todos os nanocatalisadores, foram observados o mesmo perfil das curvas sobrepostas de TG/DTG, e também três eventos térmicos, embora muito sutis, o que demonstra a alta estabilidade dos nanocatalisadores frente às temperaturas impostas. As análises apresentaram perdas de massas numa faixa de aproximadamente 20 a 630 $^{\circ}\text{C}$ e, acima deste intervalo, não se observa nenhum evento característico de formação de fase, ou seja, observa-se apenas valores de massa praticamente constante até o final das análises em 1000 $^{\circ}\text{C}$, constatando desta forma a eliminação total da matéria orgânica presente inicialmente nos nanocatalisadores em estudo. Levando em consideração as faixas de temperatura onde ocorreram os eventos de perda de massa, pode-se atribuir que estas perdas são possivelmente referentes a evaporação de água residual, ao ar, oxigênio, nitrogênio,

nitratos residuais e compostos orgânicos presentes na superfície e nos poros dos nanocatalisadores, como também a cristalização da fase do espinélio.

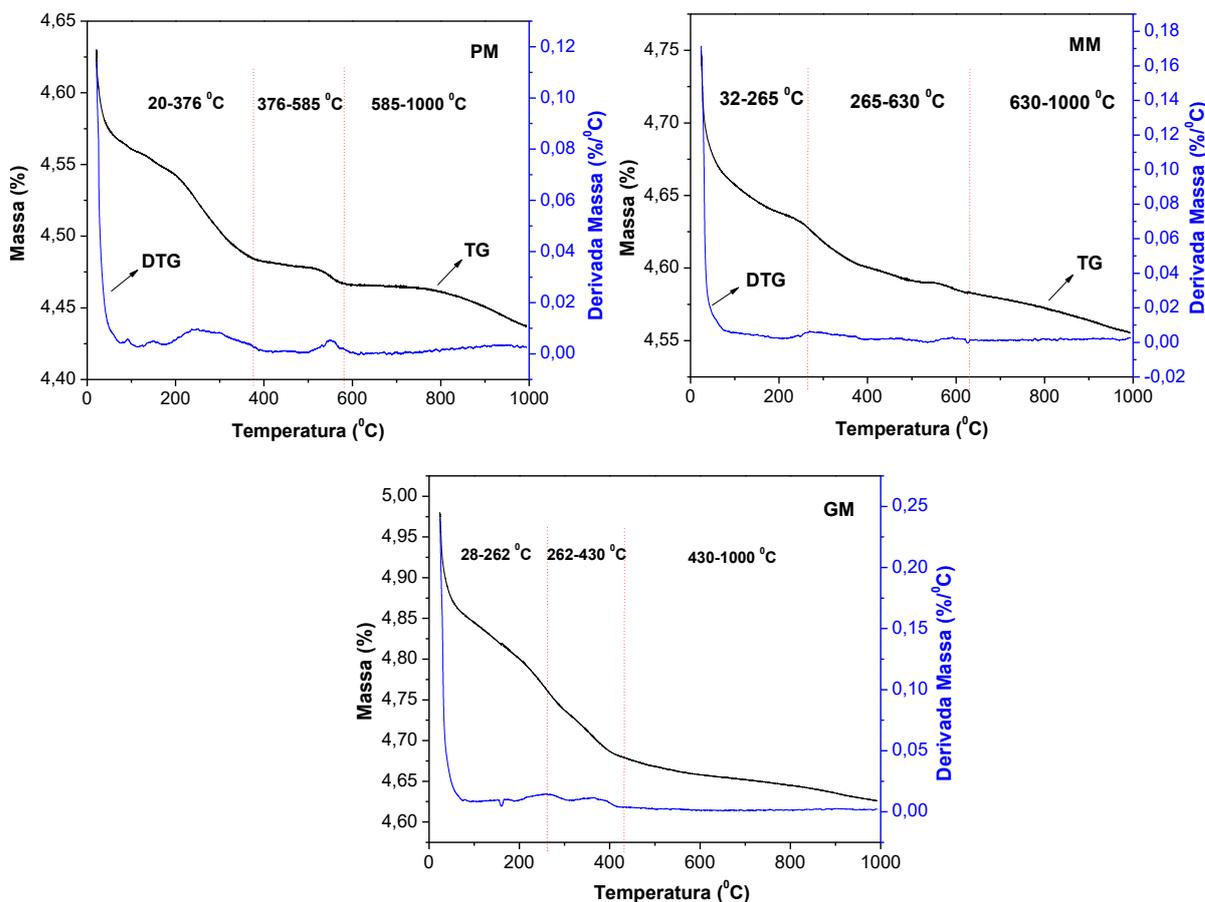


Figura 29 - Curvas sobrepostas de TG/DTG dos nanocatalisadores PM, MM e GM (Autoria própria, 2015).

Mais detalhadamente, para o nanocatalisador PM, a análise apresenta uma primeira perda de massa de 0,15%, no intervalo entre 20 e 376 °C, a qual é associada ao desprendimento de gases e água adsorvida, posteriormente, uma segunda perda de massa de 0,02%, no intervalo de 376 a 585 °C, a qual é equivalente a nitratos residuais e outros possíveis compostos orgânicos presentes, como também a cristalização da fase espinélio. A partir deste intervalo de temperatura, observa-se uma massa constante até 1000 °C.

Para o nanocatalisador MM, a primeira perda de massa de 0,07% foi observada no intervalo de 32 e 265 °C, atribuída semelhantemente a evaporação de gases e água adsorvida, seguidamente, a segunda perda de massa no valor de 0,05%, ocorreu entre 265 e 630 °C, correspondente aos nitratos e matérias orgânicas

residuais e, a cristalização do espinélio. Posteriormente, observa-se uma massa constante até 1000 °C.

Para o nanocatalisador GM, o primeiro evento de perda de massa, que foi no valor de 0,18%, se deu no intervalo de 28 a 262 °C e o segundo evento ocorreu com perda de massa de 0,07%, entre 262 e 430 °C, referentes ao desprendimento de gases e água adsorvida e a outros eventuais compostos orgânicos presentes, respectivamente. O terceiro evento ocorreu posteriormente, onde observa-se uma massa constante até 1000 °C.

Com a finalidade de uma melhor visualização concernente as perdas de massa apresentadas pelos três nanocatalisadores analisados, uma vez que o comportamento térmico destes, quando submetidos a uma rampa de aquecimento, foi muito estável, que quase não houve perdas evidentes, como demonstram as curvas de TG e DTG sobrepostas apresentadas, procurou-se compilar na Tabela 17 estes pequenos valores de perda e o intervalo em que ocorreram, além da perda total obtida.

Tabela 17 - Comportamento térmico dos nanocatalisadores PM, MM e GM sintetizados por reação de combustão.

Nanocatalisadores	PM	MM	GM
Evento 1 (°C)	20 - 376	32 - 265	28 - 262
Evento 2 (°C)	376 - 585	265 - 630	262 - 430
Evento 3 (°C)	585 - 1000	630 - 1000	430 - 1000
Perda Massa Total (%)	0,18	0,15	0,31

Assim, conforme as análises das curvas TG/DTG, compiladas na Tabela 17, observou-se que os nanocatalisadores PM, MM e GM, apresentaram excelente estabilidade térmica, visto que não foi verificado elevados valores de perda de massa. A maior perda de massa ocorreu para o nanocatalisador GM, sendo apenas de 0,31%. Assim, os nanocatalisadores avaliados como material catalítico caracterizam-se como muito estáveis, ou seja, não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados. Além disto, pode-se sugerir que, dos resultados alcançados, a temperatura adequada para formação da fase única da nanoferrita sob investigação, é cerca de no máximo 1000 °C.

Esta afirmação encontra respaldo no estudo de Bayoumy e Gabal (2010), onde relata que a temperatura mínima para o processo de decomposição completa, o

que pode ser considerado como a temperatura mínima para o processo de calcinação, pode ser estimada a partir das medições do comportamento térmico de precursores como sintetizados. Gabal, Al Angari e Al-Agel (2015), quando estudaram as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de ferritas de $(\text{Ni-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, com incremento de Cr^{3+} , sintetizadas pela decomposição do oxalato, sugeriram que a temperatura de calcinação adequada para a formação da ferrita composta pelos precursores sob investigação era de cerca de 1000 °C. Outros autores estudando materiais mistos da família das ferritas espinélios, observaram em suas respectivas pesquisas, eventos térmicos semelhantes aos apresentados neste trabalho.

Por exemplo, Ben Ali *et al.* (2016), estudando a ferrita de $(\text{Co-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas pelo método sol gel, atribuíram mediante as análises termogravimétricas (TG/DTA), que a segunda perda de massa observada nas curvas são também referentes a cristalização da fase do espinélio. Hajalilou, Hashim e Taghi Masoudi (2015), estudando os efeitos do tempo de moagem, tratamento térmico e o mecanismo de reação da ferrita $(\text{Mn-Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizada pelo método mecanoquímico, também associaram a primeira e a segunda perda de massa nas curvas termogravimétrica, como estando associadas, respectivamente, a remoção de água absorvida e a causas das decomposições dos materiais iniciais. Li *et al.* (2015), estudando as propriedades estruturais e magnéticas da ferrita de $(\text{Ni-Zn-Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$, pelo incremento de Cr^{3+} , observaram eventos semelhantes, praticamente nas mesmas faixas de temperatura deste trabalho, e atribuíram também à evaporação da água residual com a desidratação dos precursores, bem como a decomposição oxidativa dos nitratos residuais e matéria orgânica, posteriormente, conforme a curva TG/DTA, a massa manteve-se constante até o final da análise.

4.1.12 Análise Térmica por Temperatura Programada de Dessorção (TPD)

Na área de catálise, como já mencionado anteriormente, as NPM's podem atuar como promissores catalisadores, isto porque a manipulação de estruturas em nanoescala propicia a obtenção de nanocatalisadores com uma quantidade maior de sítios químicos ativos, promovendo assim uma expansão da área superficial. Netto, Toma e Andrade (2013) reportaram que as nanopartículas apresentam grande área de superfície bem como elevada área de transferência de massa, critérios ideais, por exemplo, para um suporte em catálise.

As propriedades das superfícies são mais facilmente determinadas pelos estudos de sua interação com moléculas seletivas, assim a análise da reatividade de superfície que inclui adsorção e transformações químicas por temperatura programada são eficazmente utilizadas para caracterizar os materiais catalíticos. Delannay (1984) relata que a análise térmica por temperatura programada de dessorção (TPD), consiste na ideia básica de monitorar as reações que ocorrem, principalmente, na superfície dos sólidos catalíticos, através da análise contínua da fase gasosa gerada durante o aquecimento.

A reatividade da superfície de catalisadores é uma consequência direta de suas características intrínsecas, bem como do seu método de síntese, entretanto, além disto, a reatividade pode ser afetada por condições que são impostas a estes materiais para prepará-los para uma determinada aplicação. Logo, para uma melhor precisão da reatividade superficial e assim validar os materiais como ativos para catálise, são requeridos métodos de investigação específicos, como medir a área superficial, estudar a forma e a distribuição dos poros (características já abordadas neste trabalho), e por fim estudar os sítios ácidos e básicos presentes na superfície. Portanto, a estrutura, a morfologia, o estado químico e térmico e a reatividade da superfície exercem uma forte interação com a natureza, a quantidade e a força dos sítios ativos.

Ademais, conforme o Instituto Nacional de pesquisas Espaciais (INPE), quando se utilizam catalisadores, não existe, na maioria dos casos, uma relação direta entre os seus desempenhos e a sua área específica global. Portanto, em catálise, é sempre necessário determinar a superfície realmente ativa, em geral, constituída por um conjunto de átomos denominados de sítios, os quais possuem atividade catalítica e por estarem acessíveis aos reagentes.

Desta forma, na investigação dos sítios ácidos do nanocatalisador PM, considerou-se que os sítios de adsorção de amônia (NH_3) para a nanoferrita podem estar relacionados à força de interação com os sítios ácidos, os quais são divididos em fraco, moderado e forte, de acordo com a temperatura do evento de dessorção NH_3 . Considera-se sítios de adsorção do tipo fraco aqueles que ocorrem numa faixa de temperatura de 10 a 200 °C, do tipo moderado os que ocorrem de 100 a 350 °C e do tipo forte os que ocorrem de 350 a 500 °C.

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados obtidos da análise de TPD. É importante ressaltar que os resultados finais de temperatura correspondem a média

de três resultados obtidos de PM, como também o volume de NH₃ adsorvidos corresponde à média de três resultados obtidos de PM após respectiva correção dos resultados, considerando a deconvolução dos picos de dessorção.

Tabela 18 - Tipo de acidez presente no nanocatalisador PM.

PM	Temperatura Final (°C)	Volume (mLg ⁻¹)	Tipo de Acidez
Evento 1	197	2,01	Fraca
Evento 2	309	1,18	Moderada
Evento 3	478	0,44	Forte

Assim, decorre da Tabela 18, que o nanocatalisador PM é composto por sítios ácidos do tipo fraco, moderado e forte, sendo que praticamente 88% dos volumes dos seus sítios são de natureza fraca e moderada, uma vez que dos resultados obtidos da TPD, onde os eventos de dessorção de NH₃, considerados como os sítios ácidos presentes nas NPM's, ocorreram nas temperaturas finais de 197, 309 e 478 °C, com volumes de 2,01; 1,18 e 0,44 mLg⁻¹, respectivamente. Logo, o volume total dos sítios ácidos para o nanocatalisador PM foi de 3,63 mLg⁻¹.

Diante dos resultados que confirmam a presença dos sítios ácidos nas NPM's do nanocatalisador PM, pode-se inferir que para os outros nanocatalisadores MM e GM (que diferem do PM apenas com relação ao recipiente utilizado para as suas respectivas sínteses de combustão), que possuem igual composição química, estrutura e morfologia, são também formados por sítios ácidos.

Esta afirmação encontra respaldo na literatura, onde pode-se destacar o estudo de Kurian *et al.* (2015), que investigaram sobre o efeito do método de preparação na estrutura, no magnetismo e nas propriedades ácidas de nanopartículas da ferrita de cobalto, sintetizadas por dois diferentes métodos (coprecipitação e sol gel). Os autores confirmaram a presença de sítios ácidos do tipo fraco, moderado e forte, nas nanopartículas produzidas por ambos os métodos, e relacionaram as quantidades dos sítios ácidos e suas variações, em função da aglomeração de partículas. Os autores justificaram isto de acordo com os resultados obtidos de DRX e MEV.

4.1.13 Seleção do processo reacional catalítico

Na Figura 30 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos obtidos na reação de transesterificação e esterificação por intermédio das rotas metílica e etílica do óleo de soja para obtenção de biodiesel. As reações foram obtidas a 180 °C com razão molar de 1:12, na presença de 2% de nanocatalisador PM produzido no recipiente P01 (com capacidade para 10 g/produto), e tempo reacional de 1 hora, com a finalidade de selecionar o processo no qual os nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se apresentaram mais ativos.

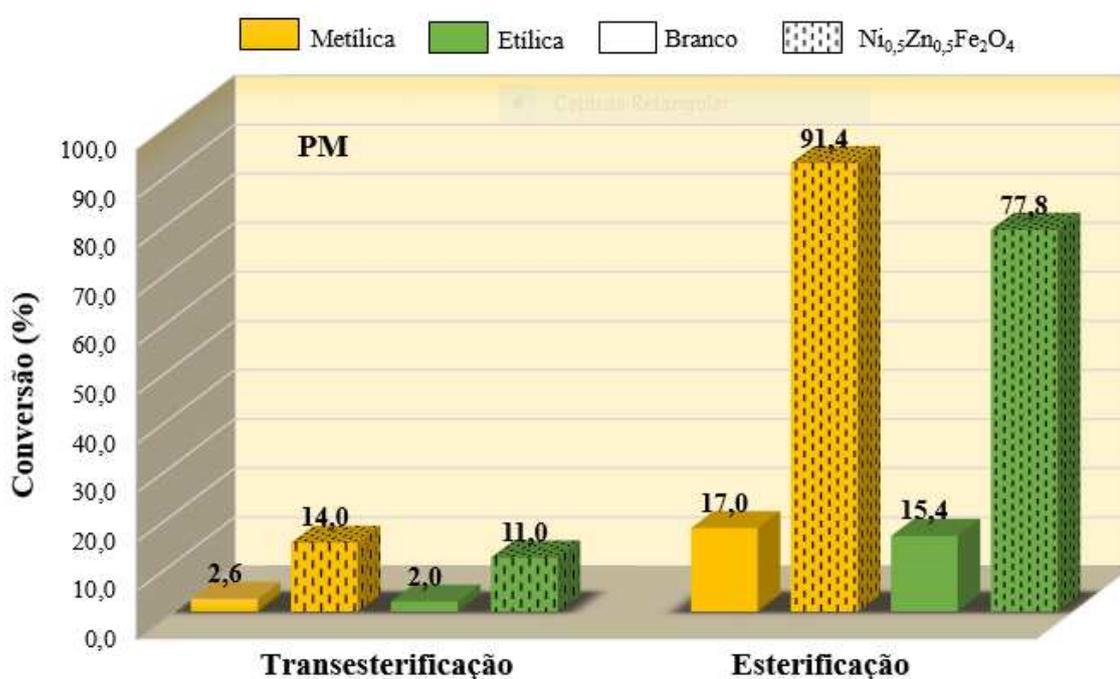


Figura 30 - Resultados dos testes catalíticos do nanocatalisador PM nas reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica (Autoria própria, 2015).

De maneira geral, a análise destes resultados confirma que o nanocatalisador PM foi cataliticamente ativo para as reações de transesterificação e esterificação metílica e etílica do óleo de soja, visto que apresentaram conversões significativas quando comparadas ao teste em branco, em ambas reações investigadas. Na transesterificação metílica e etílica as reações catalisadas foram aproximadamente 5,4 e 5,5 vezes superior ao teste em branco (reação conduzida sem a presença do nanocatalisador), respectivamente. O mesmo foi observado na esterificação metílica e etílica, uma vez que suas reações catalisadas foram de 5,4 e 5,1 vezes superior ao teste em branco.

Entretanto, observa-se que o nanocatalisador apresentou conversões significativamente mais satisfatórias na reação de esterificação, em detrimento da reação de transesterificação. Também pode-se observar que tanto na transesterificação quanto na esterificação, o nanocatalisador foi mais ativo quando o agente de alcoolize foi o metanol. Isto possivelmente ocorreu por ser o metanol mais reativo, enquanto que os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando assim a sua separação. Ou seja, estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que as reações de transesterificação e esterificação pela rota etílica é significativamente mais complexa do que pela metílica, pois, com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, maior será o impedimento espacial do álcool com o triacilglicerídeo.

Estes resultados já eram esperados, tendo em vista que o etanol é um fator de resistência na cadeia produtiva do biodiesel, principalmente por este álcool possuir características higroscópicas e formar um azeotrópico (mistura de líquidos, composta por dois ou mais componentes, que, em proporções específicas dos constituintes, formam uma mistura com ponto de ebulição constante e fixo, e que, portanto, não podem ser desagregados facilmente) com a água e direcionar parte da reação para a formação de glicerol.

Assim, observa-se que o nanocatalisador PM apresentou na esterificação, conversões dos ácidos graxos em ésteres de 91,4% na metanólise e de 77,8% na etanólise. Enquanto que na reação de transesterificação, as conversões foram respectivamente de 14,0 e 11,0% na metanólise e etanólise. Levando em consideração os valores de conversão na esterificação, pode-se inferir que houve uma diferença de aproximadamente 17,5% a favor da rota metílica. Na transesterificação, houve uma diferença de aproximadamente 27,3% nos valores de conversão a favor também do metanol. Isto possivelmente ocorreu porque, em relação ao álcool, o metanol é o mais usado nestas reações por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), levando a maiores conversões.

Então, o conjunto destas características de possuir cadeia curta e polaridade, somado ao fato de também ser o metanol isento de água, isto torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina, culminando em maiores conversões. Assim, possivelmente a água presente no etanol interferiu, por exemplo, na reação de transesterificação, reduzindo a quantidade de produto transesterificado, e propiciou a formação de emulsão na mistura dos ésteres devido à saponificação do óleo vegetal.

Logo, o tipo do álcool, pode ser possivelmente atribuído como um dos fatores para a disparidade nas conversões provenientes das reações de transesterificação e esterificação, visto que os demais parâmetros envolvidos nos processos, como a temperatura e o tempo, foram mantidos sem alterações. Isto pode ser respaldado pelo relato de Murugesan *et al.* (2009), que os ésteres etílicos apresentam maior dificuldade de formação quando comparados com os ésteres metílicos, o biodiesel produzido do etanol possui a viscosidade cinemática maior que o biodiesel produzido de metanol. Os autores relataram também que durante a reação de transesterificação pode haver a formação de emulsões, devido a não miscibilidade do etanol com os triacilglicerídeos, o que dificulta a separação e purificação dos ésteres.

Muito embora o etanol também tenha natureza polar por possuir um grupo hidroxila, este álcool é um agente solubilizante de óleo, mais fraco do que por exemplo o metanol e o hexano. Dagostin *et al.* (2015) relataram que o etanol apresenta uma solubilidade limitada com os triacilgliceróis e é capaz de solubilizar o óleo não apenas presente na matriz, mas também a água e outros componentes polares. Se o etanol hidratado é aplicado como solvente, a sua capacidade de solubilizar triacilglicerídeos é reduzida ainda mais, assim, gradualmente, o processo de eficiência é limitado.

Isto posto, atribuí-se que provavelmente os resultados de esterificação se destacaram, devido que na transesterificação pode ter ocorrido o entupimento dos poros e o envenenamento da superfície ativa, causados por espécies orgânicas, como triacilglicerídios e glicerol, o que levou a diminuição dos sítios ativos para os reagentes, reduzindo as conversões do óleo em ésteres.

Por outro lado, um fator que deve ser atribuído para a excelente atividade catalítica obtida na reação de esterificação, está relacionado com a acidez do nanocatalisador, abordado no item 4.1.12, que apresentou em sua superfície sítios ácidos, do tipo fraco, moderado e forte, considerados como propícios para promover uma eficiente atividade catalítica. Por causa disto, ainda com relação a acidez do nanocatalisador, pode-se possivelmente considerar a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Vale ressaltar que muito embora a literatura reporte que os sítios ácidos de Brønsted presentes nos catalisadores são mais adequados para a reação de esterificação (Di Serio *et al.*, 2008), a atividade catalítica pode estar relacionada com a presença de sítios ácidos de Lewis, mesmo que em pouca quantidade. Os autores sugerem que para a reação de esterificação, os ácidos de Lewis podem ser mais

adequados que os ácidos de Brönsted, principalmente porque na presença destes sítios, a desidratação e a racemização do álcool envolvido podem ser evitadas (Narasimharao, Lee e Wilson, 2007).

Somado as atribuições dadas, outro fator preponderante foi a acidificação do óleo de soja para as reações de esterificação, que influenciou fortemente nos excelentes resultados alcançados em detrimento da reação de transesterificação, onde utilizou-se o óleo neutro. Um indicativo prévio da acidez do produto reacional (biodiesel) da esterificação foi constatado mediante a medida do pH da água de lavagem, que sinalizou a eficiência da simulação de uma matéria-prima ácida, promovida pela adição de ácido oleico.

Seguidamente, a acidez da mistura óleo de soja com ácido oleico foi confirmada por titulação, apresentando acidez de $0,36 \pm 0,006$ mg KOH/g, atendendo assim o limite máximo de 0,5 mg KOH/g, estabelecido por instrumento de lei como padrão de qualidade do biodiesel. Martins *et al.* (2016), relataram que a qualidade do óleo utilizado para produção de biodiesel, especialmente em termos de acidez, é um índice importante para ser apreciado, e deve estar dentro de especificações, porque por exemplo, uma elevada acidez pode ocasionar a corrosão ou deterioração do motor. Assim, é importante analisar a acidez do óleo e depois comparar os resultados com os parâmetros pré-estabelecidos.

Posteriormente, de posse dos excelentes resultados alcançados e diante da constatação de que o nanocatalisador PM exibiu consideravelmente uma maior eficiência na esterificação, novos testes catalíticos adotando esta mesma reação foram realizados, para avaliar agora o desempenho dos três nanocatalisadores estudados (PM, MM e GM), sob diferentes condições de reação, cujos resultados estão representados graficamente na Figura 31. As reações foram executadas mantendo-se a mesma temperatura de 180 °C e o mesmo tempo reacional de 1 hora, variando apenas a razão molar 1:12 para 1:15, bem como a quantidade de nanocatalisador, de 2 para 3%.

Isto partiu da observação feita durante os experimentos, de que muito embora as reações fossem de esterificação e tenha-se obtido excelentes resultados nesta via de produção de biodiesel, houve também uma pequena formação de glicerina bruta como um coproduto reacional, que tendeu a dissolver-se no biodiesel, tornando mais difícil a separação entre produtos e coprodutos. De posse também do conhecimento prévio de que este fato pode interferir nos resultados de conversão dos ácidos graxos

em ésteres, porque o glicerol, assim como outros coprodutos, é considerado um agente de impureza no biodiesel, procurou-se solucionar este ocorrido experimental, aumentando a diluição do óleo em álcool, afim de eliminar a formação de glicerol, de forma que se obtivesse um produto mais isento de impurezas, e conseqüentemente isto promovesse maiores conversões, incluindo o biodiesel produzido para dentro dos limites de conversão exigidos por normas que regem a qualidade do biodiesel.

Com relação ao aumento da quantidade de nanocatalisador utilizado para catalisar as reações de esterificação, isto também partiu de observações feitas durante a vivência dos experimentos, de que como o nanocatalisador tem caráter magnético, isto propiciava que boa parte dele ficasse retido na barrinha utilizada para agitação, de forma que este fato poderia, até certo ponto, diminuir a participação do nanocatalisador no meio reacional, deixando assim de cumprir com mais eficiência as suas inerentes funções de diminuir o tempo de reação e principalmente de contribuir para maiores valores de conversões. Aumentando a quantidade de nanocatalisador na reação, pretendeu-se efetivar uma maior e melhor participação deste no conjunto dos reagentes envolvidos na reação para produzir biodiesel.

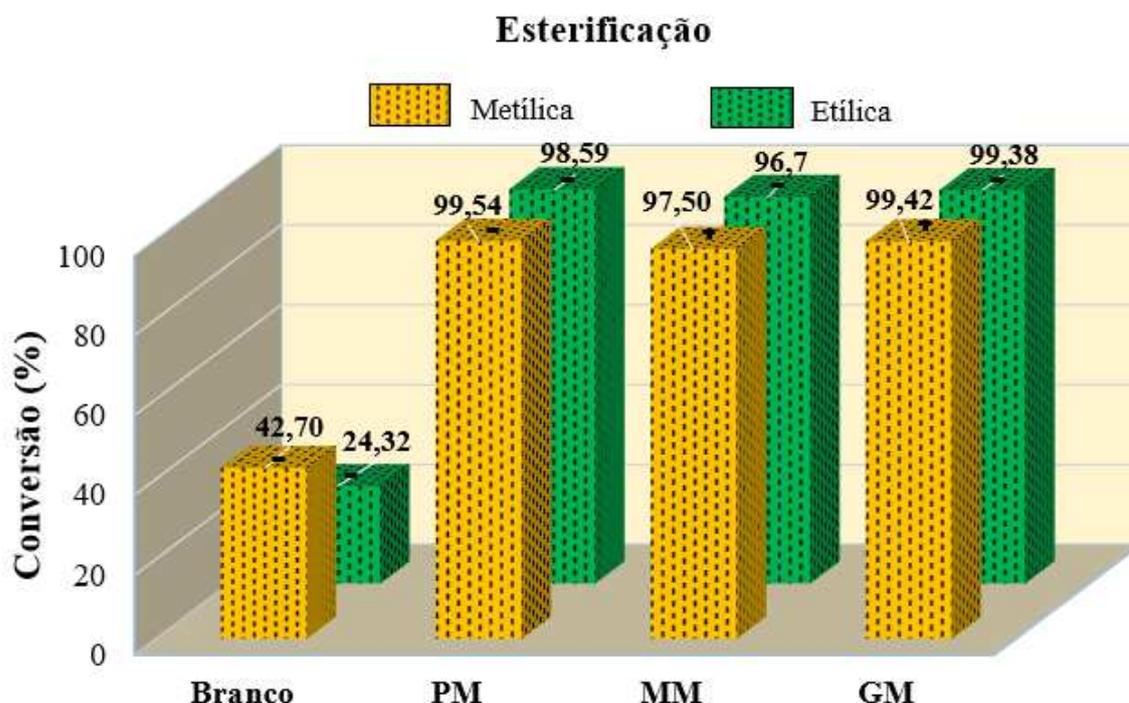


Figura 31 - Resultados dos testes catalíticos para os nanocatalisadores PM, MM e GM na esterificação metílica e etílica (Autoria própria, 2015).

De acordo com o gráfico, pode-se dizer de forma geral, que estes resultados alcançados expressam o efeito direto promovido pela razão molar óleo:álcool dos nanocatalisadores PM, MM e GM na reação de esterificação. Em primeiro lugar, o aumento da razão molar foi uma variável extremamente importante, visto que resultou em um aumento bem considerável da taxa de conversão, possivelmente devido a maior solubilização do glicerol remanescente pelo álcool. Assim, pode-se afirmar que o aumento da quantidade de álcool foi preponderante para os excelentes resultados obtidos, e estes resultados podem ser entendidos uma vez que se propiciou uma concentração de álcool mais adequada para execução das reações de esterificação.

Tanto é assim, que inclusive os testes realizados sem a presença do nanocatalisador PM (teste em branco), realizados numa razão molar entre óleo e álcool de 1:12, cujas conversões foram de 17,0 e 15,4%, sofreram um aumento de praticamente 151% na rota metílica e de 58% na etílica, quando comparados aos testes em branco na razão de 1:15, cujas conversões foram de 42,70 e 24,32%, respectivamente. Dantas *et al.* (2012b) ressaltam que a esterificação pode ser auto catalisada devido à presença de ácidos funcionais de Brønsted, embora fracos, nos ácidos graxos, e que por esta razão, a atividade catalítica deve sempre ser comparada com uma reação conduzida sem a presença do catalisador.

Por outro lado, o aumento da quantidade de nanocatalisador também foi uma variável importante que contribuiu para o aumento das conversões, porque provavelmente propiciou que mais nanopartículas por volume ficassem dispersas no meio reacional em que estavam envolvidas, uma vez que por serem magnéticas ficavam boa parte delas retidas na barra magnética utilizada para agitação.

Observa-se que ambas as rotas avaliadas, metílica e etílica, apresentaram excelentes resultados para os três nanocatalisadores PM, MM e GM, cujas conversões foram respectivamente de $99,54 \pm 0,16\%$; $97,50 \pm 0,34\%$ e $99,08 \pm 0,10\%$ na rota metílica, e de $98,59 \pm 0,13\%$; $96,70 \pm 0,54\%$ e $98,38 \pm 0,18\%$ na rota etílica. Desta forma, levando em consideração os testes em branco, fica evidenciado a forte influência que a presença dos nanocatalisadores impuseram na conversão do óleo de soja em ésteres metílicos, revelando assim o alto desempenho das amostras estudadas como catalisadores para produção de biodiesel.

Assim, os resultados obtidos de conversão, que foram todos acima do limite mínimo exigido para uso do biodiesel, que é de 96,50%, validam ambas rotas como promissoras. Entretanto, deve-se ressaltar que a escolha, bem como os cuidados com

os limites ou a quantidade de álcool que participam das reações, devem ser criteriosamente analisados, isto porque, o sistema de recuperação do álcool não reagido é uma variável importante na produção do biodiesel no momento de decidir que rota utilizar. Por exemplo, na rota etílica a recuperação do etanol torna este processo mais caro em questão de consumo de energia, em detrimento da rota metílica, devido a etapa de desidratação do etanol para poder ser retornado à reação. Além do mais, conforme Lora e Venturini (2012), o etanol deve ser completamente anidro, porque qualquer presença de água maior que 2% pode fazer com que a reação química se inverta, e também pode ocorrer a quebra molecular dos triacilglicerídeos.

Ademais, o tipo e a quantidade que compõem as espécies da mistura para obtenção do biodiesel, tais como, óleo, álcool e catalisador, estão intimamente relacionadas às variáveis independentes como o tempo, a temperatura e a agitação, logo, as propriedades do produto final são fortemente influenciadas pelas condições reacionais envolvidas. A título de exemplo, pode-se citar o estudo de Silva *et al.* (2014), que estudaram esta mesma ferrita de Ni-Zn como catalisador em reações de esterificação, porém aumentando a proporção molar de óleo:etanol que partiu de 1:6 para 1:12 numa temperatura de 140 °C, e isto resultou exatamente no inverso do que foi obtido neste trabalho, pois a variação aplicada pelos autores redundou numa diminuição da taxa de conversão, e eles atribuíram justamente a questão da solubilização inadequada de ésteres com a glicerina, promovida aumento do álcool. Inclusive, os autores semelhantemente observaram a presença de glicerina bruta como coproduto, embora o foco do estudo fosse a reação de esterificação, e observaram que este coproduto tendeu a dissolver-se no biodiesel, aumentando a sua razão molar e tornando mais difícil o processo de separação.

Os excelentes resultados obtidos podem também ser atribuídos as características texturais e morfológicas apresentadas por estes materiais, que possuem elevadas áreas de superfície, composta por mesoporos e com presença de sítios ácidos ativos, o que culminou para os altos valores de conversão, porque tais características são estruturas propícias para ocorrência da catálise. As reações utilizando os nanocatalisadores PM e GM apresentaram maiores conversões que as reações com o MM, isto possivelmente pode estar relacionado com suas respectivas áreas de superfície, tendo em vista que é um parâmetro crucial em catálise, pois é nela que toda reação se processa, bem como com tipo e a quantidade de sítios ácidos ativos presentes nas nanopartículas.

Com relação a área superficial, pode-se dizer que os nanocatalisadores PM e GM obtiveram maiores conversões devido suas respectivas áreas serem maiores do que a área superficial do MM, que foram respectivamente de 65,289; 50,942; 64,171 m^2g^{-1} . Esta atribuição deriva do fato de que, para um catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos. Isto confirma o que foi discutido no item 4.1.6, que em decorrência das formas das isotermas, onde o MM apesar de ter apresentado maior porosidade, este também obteve poros, que segundo o estudo da estrutura de superfície, são típicos de sólidos não porosos associados a mesoporos. Ou seja, a menor conversão possivelmente se deve a relação entre a menor superfície apresentada por MM e o tipo de estrutura associada a esta área.

Com relação aos sítios ativos, pode-se dizer que, como os nanocatalisadores foram sintetizados pelo mesmo método de reação de combustão e que suas características intrínsecas são as mesmas, e isto somado ao que foi abordado no item 4.1.12, onde é reportado que o PM possui sítios ácidos ativos do tipo fraco, moderado e forte, pode-se deduzir que provavelmente o MM possui menos sítios ativos, de forma que reduziu sua interação entre os reagentes envolvidos durante a reação. Além disto, pode ser que parte da reação tenha ocorrido, possivelmente, na superfície dos poros, e menos no seu interior, devido a sua forma de superfície.

Isto é respaldado pelo argumento de que na prática, um catalisador não possui sua superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Logo, é por isto que em catálise é necessário determinar a superfície realmente ativa, em geral, constituída por um conjunto de átomos denominados de sítios, os quais possuem atividade catalítica e por estarem acessíveis aos reagentes (Silva, Rodrigues e Nono, 2008).

Então, dos resultados obtidos, fica evidenciado que se pode mediante a reação de combustão, partir da produção de menor escala para uma maior, sem que sejam constatados nenhum prejuízo na estrutura destes materiais para aplicação em catálise no ramo da produção de biodiesel. Inclusive, o aumento nas conversões coloca os produtos obtidos, acima do limite mínimo de qualidade exigidos por lei, para utilização do biodiesel em motores diesel. Ambas reações de esterificação via rota metílica como etílica, apresentaram excelentes valores de conversões, todos acima de 96,5%, comprovando assim a grande eficácia que os nanocatalisadores PM, MM

e GM, podem oferecer para catalisar as reações de produção do biodiesel, inclusive até à nível industrial.

Os promissores resultados de atividade catalítica alcançados, corrobora ao relato de Buller e Strunk (2016), de que os materiais nanoestruturados são amplamente adequados para enfrentar os desafios prementes associados à conversão de energia, isto porque atuam eficazmente nos principais domínios da investigação de conversão de energia (química, térmica, eletroquímica e solar). Estes autores relataram que em muitos casos a atividade dos catalisadores e a nanoestrutura são inseparavelmente correlacionadas.

Vale aqui ressaltar, que outras especificações de qualidade, além da conversão dos triacilglicerídeos em ésteres (que está dentro dos padrões estabelecidos por legislação vigente), devem ser atendidas como critérios para aplicação deste biodiesel a nível industrial, tais como viscosidade, densidade, índice de acidez e iodo, inflamabilidade, peróxidos, entre outras. Algumas destas caracterizações compuseram as duas últimas etapas deste trabalho, a de caracterização do biodiesel e a de recuperação e reuso do nanocatalisador que se destacou como o mais ativo, com intuito de validar a aplicabilidade do objetivo central aqui proposto, de avaliar o desempenho e reuso de catalisadores heterogêneos magnéticos a base de nanoferritas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas por reação de combustão em escala piloto, visando sua utilização para produção de biodiesel.

4.1.14 Caracterização do Biodiesel

O padrão de qualidade do biodiesel no Brasil é estabelecido pela legislação vigente dada pela Resolução ANP nº 51 de 25/11/2015 (ANP, 2015), nos EUA pela ASTM (D6751) e na União Europeia pela norma EN 14214. Estas normas fixam valores de concentração máximos e mínimos de diversas espécies presentes no biodiesel produzido. Por exemplo, o teor de éster mínimo fixado tanto pelo padrão brasileiro quanto pelo padrão europeu é de 96,5% de éster presente no biodiesel.

Outras especificações de qualidade, além da conversão dos triacilglicerídeos em ésteres (que está dentro dos padrões estabelecidos por legislação vigente), devem ser atendidas como critérios para aplicação do biodiesel a nível industrial, tais como viscosidade (40 °C), densidade (20 °C), índice de acidez e iodo, inflamabilidade, peróxidos, entre outros. As quatro primeiras especificações foram investigadas para o

biodiesel catalisado pela amostra GM, e os resultados estão apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Viscosidade, densidade, índice de acidez e de iodo, para o biodiesel catalisado por GM.

Caracterização do Biodiesel	Valor Experimental GM (Metanol)	Valor Experimental Óleo Soja Acidificado	Valor Estabelecido * Biodiesel Comercial
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,41 ± 0,02	0,48 ± 0,23	0,5
Índice de Iodo (g I ₂ /100 g)	119,17 ± 1,15	125,10 ± 2,23	120
Viscosidade Cinemática 40 °C (mm ² /s)	5,34 ± 0,01	29,50 ± 0,12	3 - 6
Densidade 20 °C (g/cm ³)	888,30 ± 0,87	917,67 ± 6,02	850 - 900

*Valor estabelecido pela Resolução ANP No 51 de 25/11/2015.

Estes valores obtidos, coloca o biodiesel produzido dentro das especificações aplicáveis aos padrões de qualidade do biodiesel comercial, regidos pelas normas da ANP, ASTM e EN.

4.1.15 Recuperação e Reutilização

Quanto a reciclabilidade dos catalisadores heterogêneos, diz-se que é um dos gargalos mais importantes a se considerar, e nesse contexto, os que possuem características magnéticas inerentes são mais vantajosos, porque promovem resultados diferenciados em se tratando de sua recuperação e de seu reaproveitamento.

Na Figura 32, está ilustrado a excelente resposta magnética da amostra GM, sintetizada em escala piloto, onde as suas nanopartículas envolvidas num meio reacional oleoso, responde prontamente aos estímulos de um campo magnético externo (ímã), facilitando desta forma a sua recuperação após cada reação, por intermédio de um método simples, rápido e eficiente.



Figura 32 - Resposta magnética das nanopartículas da amostra GM frente ao estímulo de um ímã.

A propriedade magnética contribuiu efetivamente para evitar a perda das nanopartículas e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação, pois normalmente estes materiais são separados do meio reacional mediante intensas etapas de filtração e/ou centrifugação, assim, muita investigação tem sido dedicada ao desenvolvimento de nanopartículas magnéticas que são facilmente separáveis, e este trabalho não só efetiva esta investigação, como também a faz com o diferencial da obtenção destas nanopartículas com características altamente nanométricas e em escala piloto.

Bet-Moushoul *et al.* (2016) utilizaram nanocatalisadores heterogêneos de CaO-Au para produzir biodiesel de girassol, e obtiveram conversões de até 97% na transesterificação. Após recuperação do nanocatalisador por etapas de filtração e lavagem, foi obtida conversão de 89% após 10 reutilizações. Os autores atribuíram a redução da atividade catalítica a solubilização do catalisador em metanol durante a recuperação, porque ocasionou perda de catalisador e dos sítios ativos. E também atribuíram a formação de triacilglicéridios e glicerol, que preencheram os poros, ocasionando a diminuição dos sítios ativos, o que conseqüentemente reduziu o rendimento.

As NPM's foram reutilizadas nas reações de esterificação metílica, sob as mesmas condições otimizadas. Os resultados de conversões obtidos na reutilização estão ilustrados na Figura 33.

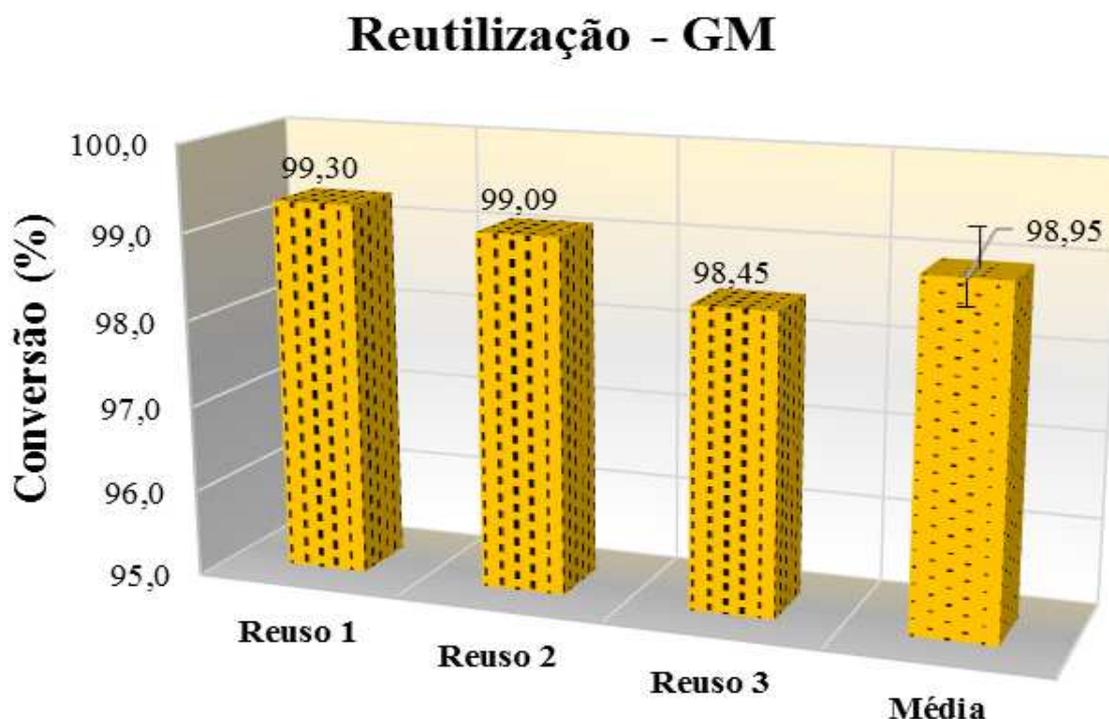


Figura 33 - Resultados dos testes de reuso para a amostra GM, na esterificação metílica (Autoria própria, 2016).

Após 3 reutilizações, não foi constatado perda significativa de eficiência na atividade catalítica, que apresentou uma conversão média de $98,95 \pm 0,44\%$. Por conseguinte, a amostra de nanocatalisador magnético é economicamente viável para uma prática aplicação do ponto de vista industrial.

A recuperação de nanopartículas magnéticas para reutilização em processos catalíticos, nos mais variados campos, tem sido altamente repercutido na literatura especializada. No campo da produção de biodiesel, alguns autores já começaram a reportar excelentes desempenhos, por exemplo cita-se Liu *et al.* (2016), que obtiveram 98,3% de conversão na transesterificação, com a utilização das nanopartículas magnéticas do catalisador $MgFe_2O_4@CaO$. O catalisador foi recuperado por campo magnético externo e reutilizado 5 vezes, e ainda apresentou atividade acima de 89%. Feyzi e Norouzi (2016), utilizando nanocatalisadores magnéticos de $Ca/Fe_3O_4@SiO_2$, obtiveram alta atividade catalítica para a produção de biodiesel, que atingiu 97%.

Segundo estes autores, o catalisador foi recuperado, simplesmente com a utilização de um campo magnético externo e reutilizado várias vezes, sem perda apreciável da sua atividade catalítica.

Pode-se inferir a partir do montante dos resultados alcançados, que a metodologia proposta poderá ser aplicada com sucesso na produção de biodiesel (salvo alguns ajustes que contribuam para redução da temperatura operacional), porque os benefícios ultrapassaram os métodos tradicionais, uma vez que nos últimos anos a escolha adequada de matéria-prima e o catalisador, foi visto como um ponto crítico para a determinação do custo da produção do biodiesel nas refinarias e tentar minimizá-lo. Isto contribui com a abordagem técnico-econômica dos pesquisadores (Abubakar, Sriramula e Renton, 2015), quanto aos processos de produção nas refinarias de biodiesel. Os autores relataram que a produção de biodiesel, tal como outros projetos de engenharia, envolve decisões importantes que têm de ser tomadas sob incertezas decorrentes de uma variedade de questões, tais como a variação inerente das condições de funcionamento e das forças de mercado que caracterizam a inflação, fatores de depreciação e as variações nos custos de equipamentos e produção.

Assim, os autores elencaram como ponto crítico na cadeia de produção de biodiesel, questões de cunho operacional, financeiro e de gestão frente aos desafios presentes. Desta forma, os resultados obtidos com os nanocatalisadores PM, MM e GM expressam grandes perspectivas para, somado a outras pesquisas, atingir algumas metas de gargalo na produção de biocombustível, e eventualmente oferecer medidas adicionais de desempenho que são necessárias para potenciais investidores, governos, engenheiros e outras partes interessadas, afim de garantir a segurança das instalações de refinarias e o seu custo-benefício.

Portanto, por intermédio do presente trabalho, foi possível a obtenção de um produto final com amplas possibilidades de aplicação, disponibilizando assim, mais argumentos na soma das pesquisas sobre as cerâmicas magnéticas, que por sua vez gira em torno de apresentar um material novo ou para novas aplicações, com custo relativamente baixo, e principalmente com a eventual possibilidade de se ter um produto tecnológico direcionado para benefício da sociedade, no que diz respeito à preservação da vida e do meio ambiente, através da contribuição para produção do biodiesel, de forma que se cumpre o verdadeiro papel da ciência, que deve ser o de promover o bem comum da sociedade em geral.

5 CONCLUSÕES

- ✓ A síntese por reação de combustão foi eficiente na produção de nanocatalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em pequena e maior escala de produção (escala piloto), com excelente reprodutibilidade;
- ✓ Os nanocatalisadores magnéticos de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com estrutura tipo espinélio, são materiais ativos e promissores para as reações de esterificação e transesterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel, independentemente da quantidade de material produzido na síntese, o que ressalta a grande viabilidade de se produzir nanocatalisadores por reação de combustão em grande escala para uso industrial;
- ✓ As pequenas mudanças observadas na estrutura e na morfologia não contribuíram, neste caso, para alterações significativas nas conversões catalíticas, visto que todos os nanocatalisadores foram potencialmente ativos;
- ✓ O nanocatalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi mais ativo na reação de esterificação metílica e etílica, do que nas reações de transesterificação, apresentando conversão dos ácidos graxos em biodiesel de 99,54%, bem acima do limite mínimo regido por lei;
- ✓ Especificações como índice de acidez e iodo, viscosidade e densidade, estão dentro das especificações aplicáveis aos padrões de qualidade do biodiesel, regidos pela ANP, ASTM e EN;
- ✓ As características magnéticas do nanocatalisador contribuiu efetivamente para evitar a perda das nanopartículas e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação, o qual foi executado utilizando-se um campo magnético externo (ímã). Isto ressalta a vantagem que ultrapassa outros catalisadores heterogêneos que não exibem propriedade magnéticas;
- ✓ Após 3 reutilizações da amostra GM, não foi constatado perda significativa de eficiência na atividade catalítica, que apresentou uma conversão média de $98,95 \pm 0,44\%$. Por conseguinte, a amostra de nanocatalisador magnético é economicamente viável para uma prática aplicação do ponto de vista industrial;
- ✓ A partir do montante dos resultados alcançados, pode-se concluir que o nanocatalisador estudado, poderá ter aplicação com sucesso na produção de biodiesel, porque as vantagens ultrapassaram os métodos tradicionais, pois nos últimos anos a escolha adequada de matéria-prima e do catalisador, foi visto como um ponto crítico para a determinação do custo da produção do biodiesel nas refinarias e tentar minimizá-lo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Trabalhar na redução da temperatura de produção do biodiesel, de forma que as condições operacionais de temperatura seja algo em torno de 60 a 80 °C, embora isso implique em alguns ajustes nas demais variáveis, principalmente no tempo das sínteses;
- ✓ Utilizar no lugar do óleo de soja acidificado artificialmente, uma matéria-prima já intrinsecamente ácida, como por exemplo, óleo de fritura residual, óleo vegetal não comestível (macaúba, pinhão manso) e gordura animal;
- ✓ Firmar parcerias com o próprio restaurante universitário, com restaurantes e hotéis da cidade, para coleta de óleo residual;
- ✓ Testar em reações de intransesterificação, que tem apontado ser uma via de produção promissora, uma vez que origina coprodutos desejáveis aos padrões de qualidade do biodiesel, sem necessidade posterior de purificação;
- ✓ Testar as reações em um reator com agitação mecânica, afim de mitigar totalmente a perda do nanocatalisador que fica retido na barra magnética utilizada;
- ✓ Realizar as reações catalíticas em um reator de maior capacidade volumétrica;
- ✓ Firmar parcerias com outros departamentos da UFCG, como Engenharia mecânica, para o desenvolvimento e/ou adaptação de um pequeno motor para testar o biodiesel produzido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AARTHY, M.; SARAVANAN, P.; GOWTHAMAN, M. K.; ROSE, C.; KAMINI, N. R. Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 8, p. 1591–1601, 2014. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876214001841>>.

ABBAS, M.; RAO, B. P.; KIM, C. Shape and size-controlled synthesis of Ni Zn ferrite nanoparticles by two different routes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 443–451, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058414003125>>.

ABDULLAH DAR, M.; SHAH, J.; SIDDIQUI, W. A.; KOTNALA, R. K. Study of structure and magnetic properties of Ni–Zn ferrite nano-particles synthesized via co-precipitation and reverse micro-emulsion technique. **Applied Nanoscience**, v. 4, n. 6, p. 675–682, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13204-013-0241-x>>.

ABUBAKAR, U.; SRIRAMULA, S.; RENTON, N. C. Stochastic techno-economic considerations in biodiesel production. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 9, p. 1–11, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213138814000824>>.

AGUIEIRAS, E. C. G.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; FREIRE, D. M. G. Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases. **Fuel**, v. 159, p. 52–67, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115006444>>.

AHMAD, I.; ABBAS, T.; ZIYA, A. B.; MAQSOOD, A. Structural and magnetic properties of erbium doped nanocrystalline Li–Ni ferrites. *Ceramics International*, v. 140, p. 7941–7945, 2014.

ALAMOLHODA, S.; MIRKAZEMI, S. M.; SHAHJOOYI, T.; BENVIDI, N. Effect of Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) amount on phase constituents and magnetic properties of nano-sized NiFe₂O₄ powders synthesized by sol–gel auto-combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 638, p. 121–126, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815006441>>.

ALEGRÍA, A.; CUELLAR, J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 530–541, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337315003136>>.

AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 246–254, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.12.027>>.

ALI, M. B.; MAALAM, K. E.; MOUSSAOUI, H. EL.; MOUNKACHI, O.; HAMEDOUN, M.; MASROUR, R.; HLIL E. K.; BENYOUSSEF, A. Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 20–25, 2016.

ALMEIDA, E. P.; COUTINHO, J. P.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; LIRA, H. L.; COSTA, A. C. F. M. Nanopowders of TiO₂ obtained by combustion reaction: Effect of fuels. **NSTI - Nanotech**, v. 1, p. 566–569, 2010.

AMEER, S.; GUL, I. H.; MAHMOOD, N.; MUJAHID, M. Semiconductor-to-metallic flipping in a ZnFe₂O₄–graphene based smart nano-system: Temperature/microwave magneto-dielectric spectroscopy. **Materials Characterization**, v. 99, p. 254–265, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580314003581>>.

ANDREEV, V. G.; MENSHOVA, S. B.; KLIMOV, A. N.; VERGAZOV, R. M. The influence of basic composition and microstructures on the properties of Ni–Zn ferrite radio-absorbing materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 393, p. 569–573, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315302432>>.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil. Resolução ANP nº 42, de 24.11.2004. Regulamento Técnico ANP, 2004.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil. Resolução nº 7, de 19/03/2008. Regulamento Técnico ANP, 2008a.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil. Resolução nº 25, de 2.9.2008, 2008b.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil. Resolução nº 30, de 06/08/2013. Regulamento Técnico ANP, 2013.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Brasil. Resolução nº 51, de 25/11/2015. Regulamento Técnico ANP, 2015. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 12 ago. 2016.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 01 ago. 2016.

APROBIO. **Associação de Produtores de Biodiesel do Brasil**. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx>. Acesso em: 20 jun. 2015.

ARIAS-PEÑARANDA, M. T.; CRISTIANI-URBINA, E.; MONTES-HORCASITAS, C.;

ESPARZA-GARCIA, F.; TORZILLO, G.; CAÑIZARES-VILLANUEVA, R. O. *Scenedesmus incrassatulus* CLHE-Si01: A potential source of renewable lipid for high quality biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 158–164, 2013.

ASTM. **D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. EUA, 2006. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D445.htm>>.

ASTM. **D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels**. EUA, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6751>>.

ATA-ALLAH, S. S.; BALAGUROV, A. M.; HASHHASH, A.; BOBRIKOV, I. A.; HAMDY, SH. Refinement of atomic and magnetic structures using neutron diffraction for synthesized bulk and nano-nickel zinc gallate ferrite. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 118–123, 2016.

AZAB, A. A.; HELMY, N.; ALBAAJ, S. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ orthoferrite prepared by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 66, p. 249–253, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540815001142>>.

BALAKOS, M. W.; HERNANDEZ, E. E. Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 35, p. 415–425, 1997.

BARBIERI, J. C.; VASCONCELOS, I. F. G.; ANDREASSI, T.; VASCONCELOS, F. C. Innovation and sustainability: New models and propositions. **Revista de Administração de Empresas**, v. 50, n. 2, p. 146–154, 2010.

BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Estudo de Novos Sistemas Catalíticos com $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para Síntese de Biodiesel via Esterificação. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – RASBQ, Águas de Lindóia - SP, Brasil. **Anais**. Águas de Lindóia - SP, Brasil: 2012.

BARRICHELLO, N. J.; FARO, A. da C. J. **Caracterização de catalisadores**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, p. 111, 1995.

BAYKAL, A.; ESIR, S.; DEMIR, A.; GÜNER, S. Magnetic and optical properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles dispersed in a silica matrix by a sol–gel auto-combustion method. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 231–239, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214013005>>.

BAYOUMY, W. A.; GABAL, M. A. Synthesis characterization and magnetic properties of Cr-substituted NiCuZn nanocrystalline ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 1, p. 205–209, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.178>>.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P.; AMORIM, M. L. C. M. **Opções para a produção de biodiesel no semiárido brasileiro em regime de sequeiro: Por que algodão e mamona.** 1ª. ed., Ed. Rocha, R. W. C. e Filho, G. F. S., EMBRAPA, p. 36, 2009.

BEN ALI, M.; EL MAALAM, K.; EL MOUSSAOUI, H.; MOUNKACHI, O.; HAMEDOUN, M.; MASROUR, R.; HLIL, E. K.; BENYOUSSEF, A. Effect of zinc concentration on the structural and magnetic properties of mixed Co–Zn ferrites nanoparticles synthesized by sol/gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 20–25, 2016. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315305205>>.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.

BET-MOUSHOUL, E.; FARHADI, K.; MANSOURPANAH, Y.; NIKBAKHT, A. M.; MOLAEI, R.; FOROUGH, M. Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production. **Fuel**, v. 164, p. 119–127, 2016.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2839–2849, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>>.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 723–730, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314006997>>.

BROWN, M. E. **Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications.** New York: Chapman and Hall, p. 211, 1988.

BUCHENAN, R. C. **Ceramic materials for electronics.** 2nd. ed. New York, EUA.: Processing, Properties, and Applications, 1991.

BULLER, S.; STRUNK, J. Nanostructure in energy conversion. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25(2), p. 171-190, 2016.

CALLISTER, W. D. Jr; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 9ª. ed., ISBN 9788521631033, Rio de Janeiro - RJ, Brasil: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 912p., 2016.

CAMARGOS, R. R. S. **Avaliação da viabilidade de se produzir biodiesel através da transesterificação de óleo de grãos de café defeituosos.** 2005. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2005. Disponível em:

<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/CMPS-6VEGCG/disserta_o_de_mestrado_rodrigo_ribeiro.pdf;jsessionid=7F46291D6F7518D33F941C3AA7683AC4?sequence=1>.

CASTRO, W. S.; CORRÊA, R. R.; OLIVEIRA, A. J. A.; KIMINAMI, R. H. G. A. Síntese por reação por combustão de nanopós de hexaferrita de estrôncio dopada com cromo. **Cerâmica**, v. 60, p. 254–258, 2014. Disponível em: <03666913>.

CAVALIERI, S. **Primeiras Experiências com Biodiesel: As Lições Aprendidas para o Futuro**. Rio de Janeiro: Seminário de Comércio e Distribuição de biodiesel, 2010.

CHAI, M.; TU, Q.; LU, M.; YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106–113, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.03.025>>.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N.; SHAH, N. K. Applications of nano-catalyst in new era. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 3, p. 307–325, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>>.

CHEN, W.; ZHOU, Y.; LU, J.; HUANG, X.; WU, W.; LIN, C.; WANG, Q. Effects of Li⁺ substitution on the structural and magnetic properties of Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe₂O₄ particles. **Ceramics International**, v. 42 (1), Part B, p. 1114–1121, 2016.

CLEVELAND, D. J.; MORRIS, C. Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds. In: **Handbook of Energy: Chronologies, Top Ten Lists, and Word Clouds**. 2nd. ed. Elsevier Science, p. 968, 2013.

COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C.; FILHO, J. A. A.; CARVALHO, C. R. L.; HERNANDEZ, B. G. D.; SIQUEIRA, W. J. Macaúba: múltipla e sustentável. O Agrônomo. Boletim Técnico-Informativo do Instituto Agrônomo. Edição 68, Junho 2016.

COLOMBO, U. **Development and the global environment, in the energy-environment connection**. Washington, USA: Island Press, 1992.

CONAB. Acompanhamento da Safra Brasileira - Grãos. **Companhia Nacional de Abastecimento**, v. 1, n. 12, p. 1–127, 2014. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_14_35_09_boletim_graos_setembro_2014.pdf>.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Acompanhamento da safra brasileira de grãos. v. 10, p. 1-179, Safra 2015/16, ISSN 2318-6852, Décimo levantamento, Brasília, julho 2016.

CORAZZA, M. L.; FOUAD, W. A.; CHAPMAN, W. G. PC-SAFT predictions of VLE and LLE of systems related to biodiesel production. **Fluid Phase Equilibria**, p. 1-8, 2015.

InPress. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381215301497>>.

COSTA, A. C. F. M. **Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas ni-zn.** 2002. 221f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2002.

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.** Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. Revista de Propriedade Industrial – RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

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)**. 1st. ed., Ed. American Scientific Publishers, p. 375–392, 2009.

COSTA, A. C. F. M.; LEITE, A. M. D.; FERREIRA, H. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CAVA, S.; GAMA, L. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 10, p. 2033–2037, 2008. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221908000733>>.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; ROSSI, E.; FEIDEN, A.; CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 415–428, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114008211>>.

DAGOSTIN, J. L. A.; CARPINÉ, D.; CORAZZA, M. L. Extraction of soybean oil using ethanol and mixtures with alkyl esters (biodiesel) as co-solvent: Kinetics and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 69–75, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669015300649>>.

DAGOSTIN, J. L. A.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. Liquid–liquid phase equilibrium measurements and modeling for systems involving {soybean oil + ethyl esters + (ethanol + water)}. **Fuel**, v. 141, p. 164–172, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114010448>>.

DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L.; VIANA, K. M. S. Cerâmicas magnéticas e suas aplicações em processos químicos com ênfase no biodiesel. In: **Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Uma Abordagem Multidisciplinar**. Ed. Interciência, Cap 22, p. 519–548, 2016b.

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). Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

DANTAS, J.; SILVA, F. N.; OLIVEIRA, K. R. P.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of the processing conditions in the transesterification for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 113–118, 2015. Disponível em:

<<http://www.scientific.net/MSF.820.113>>.

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, n. 3, p. 625–627, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000300012&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Revista Matéria**, ISSN 1517-7076. v.21, n.4, 2016a.

DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; SILVA, F. N.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M. Study of nanoferrites $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 705–711, 2014. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.775-776.705>>.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP)**, v. 3, p. 174–179, 2012.

DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C.; MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of catalyst $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1302–1307, 2012c. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.727-728.1302>>.

DARWISH, M. A.; SAAFAN, S. A.; EL-KONY, D.; SALAHUDDIN, N. A. Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 385, p. 99–106, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315002097>>.

DAS, P. S.; SINGH, G. P. Structural, magnetic and dielectric study of Cu substituted NiZn ferrite nanorod. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 1, p. 918–924, 2016.

DAUD, N. M.; SHEIKH ABDULLAH, S. R.; ABU HASAN, H.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, n. October, p. 487–508, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582014001712>>.

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts**. New York, EUA: Marcel Dekker, p. 404, 1984.

DEMIRBAS, A. Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1125–1130, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852407001757>>.

DERAZ, N. M.; ABD-ELKADER, O. H. Production and characterization of nano-magnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel solid solution. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 171–176, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237014000199>>.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuels, Washington**, v. 22, p. 207–217, 2008.

DŽUNUZOVIĆ, A. S.; ILIĆ, N. I.; VIJATOVIĆ PETROVIĆ, M. M.; BOBIĆ, J. D.; STOJADINOVIĆ, B.; DOHČEVIĆ-MITROVIĆ, Z.; STOJANOVIĆ, 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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314007458>>.

EN. EN - 14214 - Automotive Fuels - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel, 2003.

EVANGELISTA, J. P. C.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D.; ARAÚJO, A. S. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 887–894, 2016.

FAO. Food and Agriculture Organizations of the United Nations. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2016-2025**, p.136, ISBN: 9789264253230, julho 2016.

FEYZI, M.; NOROUZI, L. Preparation and kinetic study of magnetic $\text{Ca}/\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanocatalysts for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 94 (C), p. 579-586, 2016.

FGV. **Fundação Getúlio Vargas**. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/projetos/painelfgv/mat/mat14.asp>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; MOULIJN, J. A. Carbon and Coal Gasification: Science and Technology, ISBN 90-247-3286-7, Hingham, USA: Kluwer Academic Publishers, v. 105, p. 142-146, 1985.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y.; LIMA, M. S.; ROCHA, B. N. **Políticas públicas, dinâmica institucional e conflito de interesses: Análise do programa nacional de produção e uso de biodiesel**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (FAPERJ), Rio de Janeiro - RJ, Brasil, p. 1-113, 2011., Disponível em: <http://oppa.net.br/acervo/publicacoes/Relat%C3%B3rio_final-

pesquisa_PNPB.PDF>.

FONSECA, L. S. C.; VIEIRA, G. E. G. Agricultura familiar e a produção de biocombustíveis: Nova perspectiva sustentável para o setor rural. **Biomassa & Energia**, v. 4, n. 2, p. 131-140, 2011.

FONTES, G. A.; FONTES, K. A. O plano nacional de produção de biodiesel – PNPB, a partir de uma análise do princípio constitucional da redução das desigualdades regionais e sociais. In: Anais do XIX Encontro Nacional do CONPEDI, Fortaleza - CE, Brasil. **Anais**. Fortaleza - CE, Brasil, p. 730-738, 2010. Disponível em: <<http://www.conpedi.org.br/manaus/arquivos/anais/fortaleza/3593.pdf>>.

FONTOURA, C. F.; BRANDÃO, L. E.; GOMES, L. L. Elephant grass biorefineries: Towards a cleaner Brazilian energy matrix? **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 85–93, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652614002170>>.

FUJII, S.; NISHIJIMA, K.; SATOH, H.; YAMAMOTO, S. Co₂-Y ferrite modified by CuO addition applied to a terrestrial broadcasting antenna. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 256–259, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885314012219>>.

FURLANETTO, E. L.; SANTOS, E. D. Difusão de inovações sustentáveis: O caso do biodiesel de mamona no Estado da Paraíba. **Teoria e Prática em Administração**, v. 4, n. 1, p. 78–103, 2014.

GABAL, M. A.; AL ANGARI, Y. M.; AL-AGEL, F. A. Cr-substituted Ni–Zn ferrites via oxalate decomposition. Structural, electrical and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 391, p. 108–115, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315301001>>.

GAO, J.; ZHANG, M.; GUO, M. Direct fabrication and characterization of metal doped magnesium ferrites from treated laterite ores by the solid state reaction method. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 8155–8162, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215004356>>.

GEINGUENAUD, F.; SOUSSI, I.; FAGARD, R.; MOTTE, L.; LALATONNE, Y. Electrostatic assembly of a DNA superparamagnetic nano-tool for simultaneous intracellular delivery and in situ monitoring. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 8, n. 7, p. 1106–1115, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nano.2011.12.010>>.

GERASIMOV, E. Y.; ISUPOVA, L. A.; TSYBULYA, S. V. Microstructural features of the La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} solid solutions prepared via Pechini route. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 291–295, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815002895>>.

GHARAGOZLOU, M.; BAYATI, R. Superlattices and Microstructures Low temperature

processing and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 78, p. 190–200, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.12.004>>.

GHASEMI, A.; MOUSAVINIA, M. Structural and magnetic evaluation of substituted $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ particles synthesized by conventional sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2825–2834, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.031>>.

GOMES FILHO, J. C.; PEITER, A. S.; PIMENTEL, W. R. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; MEILI, L. Biodiesel production from *Sterculia striata* oil by ethyl transesterification method. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 767–772, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901530176X>>.

GUO, F.; FANG, Z.; XU, C. C.; SMITH, R. L. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 5, p. 672–690, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2012.04.001>>.

GUO, X.; MAO, D.; WANG, S.; WU, G.; LU, G. Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 13, p. 1661–1664, 2009. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156673670900185X>>.

HAJALILOU, A.; HASHIM, M.; TAGHI MASOUDI, M. A comparative study of in-situ mechanochemically synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles in the $\text{MnO/ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_2/\text{Zn/Fe}_2\text{O}_3$ systems. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 8070–8079, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884215004034>>.

HAMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 386–395, 2013. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412011820>>.

HANKARE, P. P.; TAPASE, A. S.; PANDAV, R. S.; GARADKAR, K. M.; MULLA, I. S. Improving magnetic and structural properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FeCrO}_4$ by substituting copper synthesized by citrate gel autocombustion route. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 439–445, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.008>>.

HASHIM, M.; MEENA, S. S.; KOTNALA, R. K. SHIRSATH, S. E.; ROY, A. S. PARVEEN, A.; BHATT, P.; KUMAR, S.; JOTANIA, R. B.; ALIMUDDIN, R. K. Study of structural, electrical and magnetic properties of Cr doped Ni–Mg ferrite nanoparticle. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 602, p. 150–156, 2014.

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; GARCÍA-CASTILLEJOS, M.; MARTÍNEZ-KLIMOVA, E.;

JUÁREZ-FLORES, N.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; KLIMOVA, T. E. Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. **Catalysis Today**, v. 220-222, p. 4–11, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.003>>.

HLAVACEK, V. Combustion synthesis: A historical perspective. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 70, n. 2, p. 240–243, 1991.

HONG, Y.; REN, A.; JIANG, Y.; HE, J.; XIAO, L.; SHI, W. Sol–gel synthesis of visible-light-driven $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ photocatalysts for degradation of tetracycline. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1477–1486, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884214014679>>.

HU, Y.-R.; WANG, F.; WANG, S.-K.; LIU, C.-Z.; GUO, C. Efficient harvesting of marine microalgae *nannochloropsis maritima* using magnetic nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 387–390, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413006202>>.

HUSSEIN, A. K. Applications of nanotechnology in renewable energies—A comprehensive overview and understanding. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 460–476, 2015a. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114008442>>.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4a. ed. São Paulo - SP, Brasil: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

JACOBO, S. E.; BERCOFF, P. G. Structural and electromagnetic properties of yttrium-substituted Ni–Zn ferrites. **Ceramics International**, v. 42 (6), p. 7664–7668, 2016.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. October, p. 71–79, 1981.

JALALY, M.; ENAYATI, M. H.; KARIMZADEH, F.; KAMELI, P. Mechanochemical synthesis of nanostructured magnetic Ni–Zn ferrite. **Powder Technology**, v. 193, n. 2, p. 150–153, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591009001806>>.

JING, H.; WANG, X.; LIU, Y.; WANG, A. Preparation of magnetic nanocomposites of solid acid catalysts and their applicability in esterification. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 2, p. 244–251, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872206714602217>>.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 13, p. 6162–6172, jul. 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie801872t>>.

JR., C. B. **Prioridades para biomassas**. Portal Dia de Campo, 2014. Disponível em: <<http://www.diadecampo.com.br>>. Acesso em: 5 jul. 2014.

JUDITH VIJAYA, J.; SEKARAN, G.; BOUOUDINA, M. Effect of Cu²⁺ doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of MnFe₂O₄ particles/sheets/flakes-like nanostructures. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 15–26, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S027288421301417X>>.

KLEIN, O. Biodiesel brasileiro tem a cara da agricultura familiar. **Revista A Granja**, p. 64–65, mar. 2014. Disponível em: <<http://ubr.bio.com.br/sites/1800/1891/PDFs/Biodieselbrasileirotemacaradaagricultura.pdf>>.

KLIGERMAN, D. C.; BOUWER, E. J. Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1834–1846, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.030>>.

KOLHATKAR, A. G.; JAMISON, A. C.; LITVINOV, D.; WILLSON, R. C.; LEE, T. R. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14(8), p. 15977–16009, 2013.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.01.020>>.

KUMAR, A.; RANA, P. S.; YADAV, M.S.; PANT, R.P. Effect of Gd³⁺ ion distribution on structural and magnetic properties in nano-sized Mn–Zn ferrite particles. **Ceramics International**, v. 41(1), Part B, p. 1297–1302, 2015.

KUMAR, S.; KUMAR, P.; SINGH, V.; KUMAR MANDAL, U.; KUMAR KOTNALA, R. Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 50–57, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314012086>>.

KUMBHAR, S. S.; MAHADIK, M. A.; MOHITE, V. S.; HUNGE, Y. M.; RAJPURE, K. Y.; BHOSALE, C. H. Effect of Ni content on the structural, morphological and magnetic properties of spray deposited Ni–Zn ferrite thin films. **Materials Research Bulletin**, v. 67, p. 47–54, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025540815001415>>.

KURIAN, M.; THANKACHAN, S.; NAIR, D. S.; E. K., A.; BABU, A.; THOMAS, A.; KRISHNA K. T., B. Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods. **Journal of Advanced**

Ceramics, v. 4, n. 3, p. 199–205, 2015. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s40145-015-0149-x>>.

LA, P.; LEI, W.; WANG, X.; WEI, Y.; MA, Y. Effects of excess NaClO₄ on phases, size and magnetic properties of Ni–Zn ferrite powders prepared by combustion synthesis.

Ceramics International, v. 41, n. 8, p. 9843–9848, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215008032>>.

LEAL, E. **Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do ZnAl₂O₄ e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação**. 2013. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2013.

LEAL, E.; FREITA, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; LUCENA, H. L.; GAMA, L. NiAl₂O₄ catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel.

Materials Research Bulletin, v. 46, p. 1409-1413, 2011.

LEE, K.; LEE, S. Y.; PRAVEENKUMAR, R.; KIM, B.; SEO, J. Y.; JEON, S. G.; NA, J. G.; PARK, J. Y.; KIM, D. M.; OH, Y. K. Repeated use of stable magnetic flocculant for efficient harvest of oleaginous *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 284–290, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.055>>.

LI, L.-Z.; TU, X.-Q.; WANG, R.; PENG, L. Structural and magnetic properties of Cr-substituted NiZnCo ferrite nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 328–331, 2015. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.01.020>>.

LIMA, P. C. R. **O Biodiesel no Brasil e no Mundo e o potencial do Estado da Paraíba. Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos**. Brasília - DF, Brasil. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. Centro de Documentação e Informação. Coodenação de Biblioteca, p. 1-32, 2007. Disponível em:

<<http://bd.camara.gov.br/bd/>>.

LIU, W.; YIN, P.; ZHANG, J.; TANG, Q.; QU, R. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 83–91, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.062>>.

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.

LÔBO, I.; FERREIRA, S.; CRUZ, R. Biodiesel: Quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422009000600044&script=sci_arttext>

LOHSE, H. W. **Catalytic chemistry**. New York, EUA: Chemical Publishing, p. 175, 1945.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, v.1,

2012.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2160–2164, 2008.

MARCINIUK, L. L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para a produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. 87f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2007. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000421770.pdf>>.

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

MARTINS, G. I.; SECCO, D.; TOKURA, L. K.; BARICCATTI, R. A.; DOLCI, B. D.; SOUZA, S. N. M. Effectiveness of methods for reducing tilapia oil acidity for biodiesel production. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v.14 (1), p. 124-127, 2016.

MARUTA, A. H.; PAIXÃO, T. R. L. C. Flow injection analysis of free glycerol in biodiesel using a copper electrode as an amperometric detector. **Fuel**, v. 91, n. 1, p. 187–191, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.071>>.

MASROUR, R.; EL MOUSSAOUL, H.; SALMANI, E.; MOUNKACHI, O.; EZ-ZAHRAOURY, H.; M. HAMEDOUN, E. K.; HILL, A. Benyoussef. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 27, p. 177–181, 2014.

MEHER, L. C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1392–1397, 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405003263>>.

MEIDANCHI, A.; AKHAVAN, O.; KHOEI, S.; SHOKRI, A. A.; HAJIKARIMI, Z.; KHANSARI, N. ZnFe₂O₄ nanoparticles as radiosensitizers in radiotherapy of human prostate cancer cells. **Materials Science and Engineering: C**, v. 46, p. 394–399, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493114006821>>.

MELO, R. S.; SILVA, F. C.; MOURA, K. R. M.; DE MENEZES, a. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, n. MAY, p. 109–115, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885314012530>>.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, some applications and biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20130007>>.

MERZHANOV, A. G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of research and findings. In: **Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials**. Ed. MUNIR, Z. e HOLT, J. B., New York, EUA: VCH, p. 1–53, 1990.

MERZHANOV, A. G. **40 years of shs a lucky star of a scientific discovery a presentation with elements of a scientific lecture**. [s.l.] BENTHAM SCIENCE PUBLISHERS, 2012.

MERZHANOV, A. G.; BOROVIKSKAYA, I. P. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. **Doklady Chemistry**, v. 4, n. 11, p. 429–431, 1972.

MERZHANOV, A. G.; SHKIRO, V. M.; BOROVIKSKAYA, I. P. **Institute of Chemical Physics, Chernogolovka, USSR, USSR Inventor's Certificate 255 221 (1967)**, Byull. Izobr. No. 10, 1971; French Patent 2 088 668, 1972; US Patent 3 726 643, 1973; UK Patent 1 321,084, 1974; Jap. Patent 1 098 839, 1982, 1967.

MIRZAEI, O.; SHAFIYI, A.; GOLOZAR, M. A.; SHOKROLLAHI, H. Influence of MoO₃ and V₂O₅ co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni–Zn ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1-2, p. 312–315, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807016234>>.

MMA. **Ministério do Meio Ambiente**, 2014. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biocombustiveis>>. Acesso em: 10 jul. 2014.

MME. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, 2014. Disponível em: <<http://biomercado.com.br/imagens/publicacao/arquivo107.pdf>>. Acesso em: 14 junho. 2015.

MME. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, 2015. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%C2%BA+87+-+abril+de+2015.pdf/af187c19-bb66-4ba6-a86e-6ac8a746c173>>. Acesso em: 25 maio. 2015.

MME. **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis**, 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/1732805/Boletim+DCR+n%EF%BF%BD+100+-+junho+de+2016.pdf/c8ea03b6-6117-4b0a-8c69-dfc152a1743a?version=1.0>>. Acesso em: 2 agosto. 2016.

MOEINPOUR, F.; KHOJASTEHNEZHAD, A. Polyphosphoric acid supported on Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles as a magnetically-recoverable green catalyst for the synthesis of pyranopyrazoles. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 0–6, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccl.2015.01.033>>.

MONTEIRO, M.; AMBROZIN, A.; LIAO, L.; FERREIRA, A. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, n. 2, p. 593–605, 2008. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914008005055>>.

MOSHFEGH, A. Z. Nanoparticle catalysts. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 23, p. 233001, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=23/a=233001?key=crossref.192523f942252ea3ded2620c2fd65190>>.

MOUSSAOUI, H. E.; MAHFOUD, T.; HABOUTI, S.; MAALAM, K. E.; ALI, M. B.; HAMEDOUN, M.; MOUNKACHI, O.; MASROUR, R.; HLIL, E. K.; BENYOUSSEF, A. Synthesis and magnetic properties of tin spinel ferrites doped manganese. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 405, p. 181–186, 2016.

MUKASYAN, A. S.; ROGACHEV, A. S.; ARUNA, S. T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. **Advanced Powder Technology**, v. 8366, n. 3, p. 954–976, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883115000746>>.

MURUGESAN, A.; UMARANI, C.; CHINNUSAMY, T. R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 4, p. 825–834, 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032108000294>>.

NARASIMHARAO, K.; LEE, A.; WILSON, K. Catalysts in production of biodiesel: A review. **Journal of biobased materials and bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 19–30, 2007.

NETTO, C. G. C. M.; TOMA, H. E.; ANDRADE, L. H. Superparamagnetic nanoparticles as versatile carriers and supporting materials for enzymes. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 85-86, p. 71–92, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.08.010>>.

NSAI. **Fat and Oil Derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Contents**. ICS 67.200.10, p.1-4, 2003.

O'HANDLEY, R. C. **Modern Magnetic Materials - Principles and Applications**. New York, EUA.: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, INC., p. 129-130, 1942.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e desafios. **Química Nova da Escola**, v. 28, p. 3–8, 2008.

OLIVEIRA, J. P.; ANTUNES, P. W. P.; PINOTTI, L. M.; CASSINI, S. T. A. Caracterização físico-química de resíduos oleosos do saneamento e dos óleos e graxas extraídos visando a conversão em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 597–602, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140094>>.

OLIVEIRA, M. Óleo para o biodiesel. Revista Pesquisa FAPESP. Edição n. 245, Julho 2016.

ONG, H. R.; KHAN, M. R.; CHOWDHURY, M. N. K.; YOUSUF, A.; CHENG, C. K.

Synthesis and characterization of CuO/C catalyst for the esterification of free fatty acid in rubber seed oil. **Fuel**, v. 120, p. 195–201, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113011526>>.

ORLOV, A.; DEGUELDRE, C.; WIESE, H.; LEDERGERBER, G.; VALIZADEH, S. Corrosion product deposits on boiling-water reactor cladding: Experimental and theoretical investigation of magnetic properties. **Journal of Nuclear Materials**, v. 416, n. 1-2, p. 117–124, 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002231151000855X>>.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. **Esterification**. 2nd ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co, p. 376, 2010.

PAULUK, S. Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zircônitas a partir dos sistemas $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ utilizando o método de Rietveld. Dissertação de M.Sc. Química Aplicada, Ponta Grossa, 2008.

PEREIRA, K. R. O.; DANTAS, J.; DUTRA, R. D. C. L.; DINIZ, M. F.; SILVA, A. S.; COSTA, a. C. F. D. 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. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.820.125>>.

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

PNA. Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. **Embrapa Informação Tecnológica**, Brasília - DF, Brasil, p. 110, 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos_e_programas/PLANO_NACIONAL_DE_AGROENERGIA.pdf>.

POONJARERNSILP, C.; SANO, N.; TAMON, H. Simultaneous esterification and transesterification for biodiesel synthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbon nanohorn dispersed with Fe/Fe₂O₃ nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 145–152, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X15001581>>.

PORTAL BRASIL. **Produção de biodiesel gerou mais de R\$ 2 bi para agricultura familiar**, 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2013/03/producao-de-biodiesel-gerou-mais-de-r-2-bi-para-agricultura-familiar>>. Acesso em: 18 set. 2014.

PROCHAZKOVA, G.; SAFARIK, I.; BRANYIK, T. Harvesting microalgae with microwave synthesized magnetic microparticles. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 472–477, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.060>>.

RAGHAVENDER, A.T.; HONG, N. H. Dependence of Néel temperature on the particle size of MnFe_2O_4 . **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 2145–2147, 2011.

RAJUA, K.; VENKATAIAHB, G.; YOON, D. H. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Ni–Co ferrites. **Ceramics International**, v. 40, p. 9337–9344, 2014.

RAMESH, S.; DHANALAKSHMI, B.; SEKHAR, B. C.; RAO, P.S.V. S.; RAO, B. P. Effect of Mn/Co substitutions on the resistivity and dielectric properties of nickel–zinc ferrites. **Ceramics International**, v. 42(8), p. 9591–9598, 2016.

RAMOS, L. P.; CORDEIRO, C. S.; CESAR-OLIVEIRA, M. A. F.; WYPYCH, F.; NAKAGAKI, S. Applications of heterogeneous catalysts in the production of biodiesel by esterification and transesterification. In: **Bioenergy Research: Advances and Applications**. 1st. ed., Chap. 17, p. 255–276, 2014.

RANJITH K. E.; JAYAPRAKASH, R.; SEEHRA, M. S.; PRAKASH, T.; KUMAR, S. Effect of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase on structural, magnetic and dielectric properties of Mn–Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 7, p. 943–949, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2013.02.013>>.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996.

RIBEIRO, E. L. F.; MARANDUBA, H. L.; OLIVEIRA, L. B.; ALMEIDA NETO, J. A.; OLIVEIRA, F. B. S. Relação energética e emissão de GEE do biodiesel de pinhão manso: análise sob uma perspectiva dinâmica. **Revista de Produção e Desenvolvimento**, v. 1, n. 2, p. 79–89, 2015.

RIBEIRO, R. A. **Inserção internacional e energia: a política externa de lula para biocombustíveis**. 2014. 137f. Dissertação (Mestrado em Política e Relações Internacionais). Instituto de Estudos Sociais e Políticos. Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), 2014.

RICO, J. A. P.; SAUER, I. L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115000386>>.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p.151-152, 1967.

ROGACHEV, A. S.; MUKASYAN, A. S. **Combustion for materials synthesis**. New York, EUA: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 424, 2015.

SABA, A. E.; ELSAYED, E. M.; MOHARAM, M. M.; RASHAD, M. M.; ABOU-SHAHBA, R.M. Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ thin films prepared through electro deposition method. **Journal of Materials Science**, v.46, p. 3574–3582, 2011.

SAFFARI F.; KAMELI, P.; RAHIMI, M.; AHMADVAND, H.; SALAMATI, H. Effects of Co-substitution on the structural and magnetic properties of $\text{NiCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v.41, p. 7352–7358, 2015.

SALVADOR, V. L. R. **Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o método de Rietveld**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear de Materiais), São Paulo, 2005.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, a. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>>.

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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.08.027>>.

SANTOS, P. T. A.; DANTAS, J.; ARAÚJO, P. M. A. G.; SANTOS, P. T. A.; COSTA, A. C. F. M. Nanoferrites Ni-Zn silanized with 3-aminopropyltrimethoxysilane using the reflux method. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 94–99, 2015. Disponível em: <<http://www.scientific.net/MSF.805.94>>.

SATTARAHMADY, N.; ZARE, T.; MEHDIZADEH, a. R.; AZARPIRA, N.; HEIDARI, M.; LOTFI, M.; HELI, H. Dextrin-coated zinc substituted cobalt-ferrite nanoparticles as an MRI contrast agent: in vitro and in vivo imaging studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 129, p. 15–20, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776515001551>>.

SCHAEFFER, G. J. Energy sector in transformation, trends and prospects. **Procedia Computer Science**, v. 52, n. Seit, p. 866–875, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877050915009448>>.

SEAPAMG. **Desenvolvimento Sustentável da Agricultura de Minas Gerais 2014-2030**. Secretaria de Estado de Agricultura, Pecuária e Abastecimento de Minas Gerais - MG, Brasil, p. 1-61, 2014. Disponível em: <<http://www.agricultura.mg.gov.br/images/banners/agenda-estrategica-20-03.pdf>>.

SEGALEN DA SILVA, D. I.; MAFRA, M. R.; DA SILVA, F. R.; NDIAYE, P. M.; RAMOS, L. P.; CARDOZO FILHO, L.; CORAZZA, M. L. Liquid–liquid and vapor–liquid equilibrium data for biodiesel reaction–separation systems. **Fuel**, v. 108, p. 269–276, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236113001610>>.

SEKAR, M. M. a; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 380–388, 1998.

SEO, J. Y.; LEE, K.; LEE, S. Y.; JEON, S. G.; NA, J.-G.; OH, Y.-K.; PARK, S. Bin. Effect of barium ferrite particle size on detachment efficiency in magnetophoretic harvesting of oleaginous *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 562–566, 2014. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413017902>>.

SETTON, R.; BERNIER, P. LEFRANT, S. Carbon Molecules and Materials. 1^a ed., ISBN 0-415-28442-2, New York, USA: Taylor & Francis Inc., p. 10-12, 2002.

SEYYED EBRAHIMI, S. A.; MASOUDPANAH, S. M.; AMIRI, H.; YOUSEFZADEH, M. Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 6713–6718, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.133>>.

SILVA, A. S.; DANTAS, J.; CUNHA, R. B. L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de nanoferritas destinadas a reação de esterificação. In: VII Encontro Técnico de Materiais e Química (VII ETMQ), Rio de Janeiro - RJ, Brasil. **Anais**. Rio de Janeiro - RJ, Brasil. 2012a.

SILVA, A. S.; DANTAS, J.; SANTOS, J. R. D.; CUNHA, R. B. L.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanoferrites in the esterification reaction. In: 20^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Joinville - SC, Brasil. **Anais**. Joinville - SC, Brasil, 2012b.

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.

SILVA, A. S.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; SILVA, F. L. H. Aplicação de peneiras mesoporosas na esterificação e hidrólise do óleo de algodão. In: 4^o Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7^o Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Belo Horizonte - MG, Brasil. **Anais**. Belo Horizonte - MG, Brasil. 2010.

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

SILVA, M. C.; COUTINHO, J. P.; SIMÕES, A. N.; COSTA, A. C. F. M.; LIRA, H. L.; FREITAS, N. L. Síntese por reação de combustão do espinélio inverso avaliação da forma de aquecimento. **Cerâmica**, v. 3, p. 151–157, 2011.

SINGH, J.; RANDHAWA, B.S.; KAUR, H.; DOSANJH, H. S. Direct and facile synthesis of Li–Sr–Zn ferrites via low temperature solution combustion route. **Ceramics International**, v. 41, p. 9931–9938, 2015.

SING, K.; EVERETT, D.; HAUL, R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.; ROU-QUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems - with special

reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry (IUPAC)**, v. 57, p. 603–619, 1985.

SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 396–405, 2000.

SINTHIYA, M. M. A.; RAMAMURTHI, K.; MATHURI, S.; MANIMOZHI, T.; KUMARESAN, N.; MARGONI, M. M.; KARTHIKA, P. C. Synthesis of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) nanoparticles with different capping agents. **International Journal of ChemTech Research**, v. 7, n. 5, p. 2144–2149, 2015.

SOARES, A. B.; ROBERTO, P.; MOURA, A.; QUÍMICAS, L. D. C.; ESTADUAL, U.; DARCY, F.; LAMEGO, A. A. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO_2 suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 268–273, 2012.

SRINIVAS, CH.; TIRUPANYAM, B. V.; MEENA, S. S.; YUSUF, S. M.; BABU, CH. S.; RAMAKRISHNA, K. S.; POTUKUCHI, D. M.; SASTRY, D. L. Structural and magnetic characterization of co-precipitated $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 407, p. 135–141, 2016.

SRIVASTAVA, M.; OJHA, A. K.; CHAUBEY, S.; SHARMA, P. K.; PANDEY, A. C. Structural study of glasses in the binary system $\text{NaPO}_3\text{--MoO}_3$ by X-ray absorption spectroscopy at the MoK and L3 edges. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, p. 493, 2010.

STACY, C. J.; MELICK, C. a.; CAIRNCROSS, R. a. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 70–77, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382014000642>>.

STAMENKOVIĆ, O. S.; VELIČKOVIĆ, A. V.; VELJKOVIĆ, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, n. 11, p. 3141–3155, 2011.

STOJKOVIĆ, I. J.; STAMENKOVIĆ, O. S.; POVRENOVIĆ, D. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1–15, 2014.

SU, Y.; ZHANG, P.; SU, Y. An overview of biofuels policies and industrialization in the major biofuel producing countries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 991–1003, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.032>>.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: Some applications of catalysis in oleochemistry. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300028&script=sci_arttext&lng=es>.

SUTKA, A.; MEZINSKIS, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. **Frontiers of Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 128–141, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11706-012-0167-3>>.

TADJARODI, A.; SALEHI, M.; IMANI, M. Innovative one pot synthesis method of the magnetic zinc ferrite nanoparticles with a superior adsorption performance. **Materials Letters**, v. 152, p. 57–59, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X15003808>>.

TAKASE, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; ZHAO, T.; YANG, L.; WU, X. Ultrasonics sonochemistry biodiesel production from non-edible Silybum marianum oil using heterogeneous solid base catalyst under ultrasonication. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1752–1762, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.04.003>>.

TANG, S.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LI, S.; TIAN, S.; WANG, B. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 84–89, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.11.022>>.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

THAKUR, A.; KUMAR, P.; THAKUR, P.; RANA, K.; CHEVALIER, A.; MATTEI, J.-L.; QUEFFÉLEC, P. Enhancement of magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 10664-10670, 2016.

THIRUVENGADARAVI, K. V.; NANDAGOPAL, J.; BASKARALINGAM, P.; SATHYA SELVA BALA, V.; SIVANESAN, S. Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. **Fuel**, v. 98, p. 1–4, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001706>>.

THLIVEROS, P.; UÇKUN, E.; WEBB, C. Bioresource technology microbial biodiesel production by direct methanolysis of oleaginous biomass. **Bioresource Technology**, v. 157, p. 181–187, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.111>>.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros**. 5a. ed. [s.l.: s.n.]

USDA. **Relatório mensal de oferta e demanda mundial de grãos para Safra 2013/2014 e 2014/2015**. Rio de Janeiro: LTC, 5ª ed., v. 3, 2009. Disponível em: <<http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome>>. Acesso em: 10 jun. 2015.

VALENZUELA, R.; GAUDISSION, T.; AMMAR, S. Severe reduction of Ni–Zn ferrites during consolidation by Spark Plasma Sintering (SPS). **Journal of Magnetism and**

Magnetic Materials, p. 1–4, 2015. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315303504>>.

VAN GERPEN, J. H.; HE, B. B. Biodiesel and renewable diesel production methods. *Advances in Biorefineries. Biomass and Waste Supply Chain Exploitation*, p. 441–475, 2014.

VANIM, J. A. **Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro**. São Paulo, Ed. Moderna, 12. ed., 1999.

VARMA, A.; ROGACHEV, A. S.; MUKASYAN, A. S.; HWANG, S. Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications. In: **Advances in Chemical Engineering, Academic Press**. Ed. WEI, J., 24^a ed., New York, EUA: Academic Press, p. 79–226, 1998.

VARSHNEY, D.; YOGI, A. Structural and transport properties of stoichiometric Mn²⁺-doped magnetite: Fe_{3-x}Mn_xO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 3, p. 489–494, 2011.

VAZ JR., S. As biorrefinarias como oportunidade de agregar valor à biomassa. **Agroenergia em Revista**, p. 11–12, 2012. Disponível em:

<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/61654/1/Revista-Agroenergia-4-Silvio-vaz.pdf>>.

VELJKOVIĆ, V. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40–60, 2014. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114000173>>.

VERMA, S.; KARANDE, J.; PATIDAR, A.; JOY, P. a. Low-temperature synthesis of nanocrystalline powders of lithium ferrite by an autocombustion method using citric acid and glycine. **Materials Letters**, v. 59, n. 21, p. 2630–2633, 2005.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. **Journal of Chemical Physics**, v. 15, n. 4, p. 174–180, 1947. Disponível em: <http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v15/i4/p174_s1>.

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.

WAKIL, M. a.; KALAM, M. a.; MASJUKI, H. H.; ATABANI, a. E.; RIZWANUL FATTAH, I. M. Influence of biodiesel blending on physicochemical properties and importance of mathematical model for predicting the properties of biodiesel blend. **Energy Conversion and Management**, v. 94, p. 51–67, 2015. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415000473>>.

WANG, Y.; WU, X.; ZHANG, W.; CHEN, W. Synthesis and electromagnetic properties

of La-doped Ni–Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 398, p. 90–95, 2016. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885315305953>>.

WANG, Z.; XIE, Y.; WANG, P.; MA, Y.; JIN, S.; LIU, X. Microwave anneal effect on magnetic properties of Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ nano-particles prepared by conventional hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 23, p. 3121–3125, 2011. Disponível em:

<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304885311004434>>.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–2885, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.039>>.

WU, H.; ZHANG, J.; LIU, Y.; ZHENG, J.; WEI, Q. Biodiesel production from Jatropha oil using mesoporous molecular sieves supporting K₂SiO₃ as catalysts for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 114–120, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.021>>.

WU, X. H.; WU, W. W.; QIN, L. Q.; WANG, K. T.; OU, S. Q.; ZHOU, K. W.; FAN, Y. J. Structure and magnetic properties evolution of nickel–zinc ferrite with lanthanum substitution. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 379, p. 232–238, 2015.

XANTHOPOULOU, G. Catalytic properties of the SHS products - Review. **Advances in Science and Technology**, v. 63, p. 287–296, 2010. Disponível em:

<<http://www.scientific.net/AST.63.287>>.

XIE, W.; FAN, M. Biodiesel production by transesterification using tetraalkylammonium hydroxides immobilized onto SBA-15 as a solid catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 60–67, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.009>>.

XIE, W.; MA, N. Immobilized lipase on Fe₃O₄ nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1347–1353, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef800648y>>.

XUE, B. J.; LUO, J.; ZHANG, F.; FANG, Z. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe₂O₄-Ca₂Fe₂O₅-based catalyst. **Energy**, v. 68, p. 584–591, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.02.082>>.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K., S.; AKBAR P., M. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 136–153, 2014. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>>.

YAN, B.; GAO, P.; LU, Z.; MA, R.; REBROV, E. V.; ZHENG, H.; GAO, Y. Effect of Pr³⁺ substitution on the microstructure, specific surface area, magnetic properties and

specific heating rate of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{PrxFe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoparticles synthesized via sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 626–634, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815009366>>.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 53, n. 11-12, p. 721–736, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11244-010-9460-5>>.

YAN, Y.; LI, X.; WANG, G.; GUI, X.; LI, G.; SU, F.; WANG, X.; LIU, T. Biotechnological preparation of biodiesel and its high-valued derivatives: A review. **Applied Energy**, v. 113, p. 1614–1631, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913007769>>.

YI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; FENG, J.; LI, W. Synthesis of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr-SBA-15}$ catalyst for the transesterification of waste cooking oil as a bio-flotation agent in coal flotation. **Fuel**, v. 143, p. 390–398, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114011697>>.

YING, M.; CHEN, G. Study on the production of biodiesel by magnetic cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis*. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 137-140, n. 1-12, p. 793–803, 2007. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18478435>>.

YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. **Computers & Chemical Engineering**, v. 66, p. 36–56, 2014. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135413003670>>.

ZAHARIEVA, K.; RIVES, V.; TSVETKOV, M.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; KUNEV, B.; TRUJILLANO, R.; MITOV, I.; MILANOVA, M. Preparation, characterization and application of nanosized copper ferrite photocatalysts for dye degradation under UV irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 271–278, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058415300377>>.

ZANUTTINI, M. S.; PISARELLO, M. L.; QUERINI, C. a. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 407–416, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890414004993>>.

ZHANG, F.; FANG, Z.; WANG, Y.-T. Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3@Fe_3O_4/C$ catalyst and ultrasound. **Fuel**, v. 150, p. 370–377, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236115001738>>.

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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433214020212>>.

ZHAO, D. L.; LV, Q.; SHEN, Z. M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 634–638, 2009.

ZHOU, K. W.; QIN, L. Q.; WU, X. H.; WU, W. W.; SHEN, Y. X.; TIAN, Y. L.; LU, J. Y. Structure and magnetic properties of manganese–nickel ferrite with lithium substitution. **Ceramic International**, v. 41, p. 1235–1241, 2015.

ZHOU, Q.; ZHANG, H.; CHANG, F.; LI, H.; PAN, H.; XUE, W.; HU, D.-Y.; YANG, S. Nano La_2O_3 as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 385–392, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15003305>>.

APÊNDICE A

Tabelas com as informações sobre as 45 sínteses de combustão realizadas, bem como as suas respectivas curvas de DRX:

Reações de Combustão $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ – Panelinha P01 (PM)

Nº	Data	Tempo de reação (min)	Tempo de chama (s)	Cor da chama	Produto Final (g)
P1	02/03/15	16	23	Amarela	18,9
P2	02/03/15	11	35	Amarela	21,15
P3	02/03/15	10	37	Amarela	20,15
P4	02/03/15	9	31	Amarela	21,35
P5	02/03/15	9	35	Amarela	19,45
P6	02/03/15	10	25	Amarela	13,46
P7	03/03/15	18	26	Alaranjada	12,41
P8	03/03/15	11	11	Alaranjada	13,0
P9	03/03/15	13	28	Amarela	20,5
P10	06/03/15	17	28	Alaranjada	13,0
P11	06/03/15	11	17	Alaranjada	15,0
P12	06/03/15	11	15	Alaranjada	13,0
P13	09/04/15	14	16	Amarela	25,15
P14	09/04/15	13	13	Amarela	16
P15	09/04/15	11	16	Amarela	18,76
P16	09/04/15	13	12	Alaranjada	14,4
P17	09/04/15	11	10	Alaranjada	14,4
P18	09/04/15	11	14	Amarela	16,69
P19	10/04/15	24	12	Alaranjada	11,4
P20	10/04/15	10	11	Amarela	15,4
P21	10/04/15	11	15	Alaranjada	15
P22	10/04/15	9	13	Amarela	19,75
P23	14/04/15	25	14	Alaranjada	12,6
P24	14/04/15	11	10	Alaranjada	14,5
P25	14/04/15	10	11	Amarela	17,2
P26	14/04/15	10	13	Alaranjada	14
P27	15/04/15	22	8	Alaranjada	10,9
P28	15/04/15	12	10	Alaranjada	14,6
P29	15/04/15	11	16	Amarela	16,46
P30	15/04/15	14	15	Alaranjada	14
P31	15/04/15	11	40	Amarela	16

Reações de Combustão Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ – Panela Média R01 (MM)

Nº	Data	Tempo de reação (min)	Tempo de chama (s)	Cor da chama	Produto Final (g)
M1	11/02/15	19	38	Amarela	126
M2	23/02/15	20	10	Amarela	144
M3	24/02/2015	19:57	Não houve	Não houve	110,45
M4	25/02/15	21	60	Amarela	144,75
M5	25/02/15	19	26	Alaranjada	98,4
M6	17/03/15	19	54	Amarela	117,63
M7	17/03/15	17	32	Alaranjada	106

Reações de Combustão Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ – Panelão R12 (GM)

Nº	Data	Tempo de Reação (min)	Tempo de Chama (s)	Cor da Chama	Produto Final (g)	Temperatura Máxima (°C)
G1	10/11/14	42	22	Amarela	150,0	790
G2	12/11/14	50	24	Amarela	147,3	785
G3	13/11/14	37	Sem chama	-	130,5	x
G4	24/11/14	27	16	Amarela	162,3	842
G5	26/11/14	50	Sem chama	-	143,9	x
G6	28/11/14	55	25	Amarela	155,5	810
G7	02/12/14	54	37	Amarela	168,2	850

APÊNDICE B

Os cálculos estequiométricos para a reação de transesterificação e esterificação foram desenvolvidos a partir das respectivas equações genéricas 3 e 4.

Transesterificação:

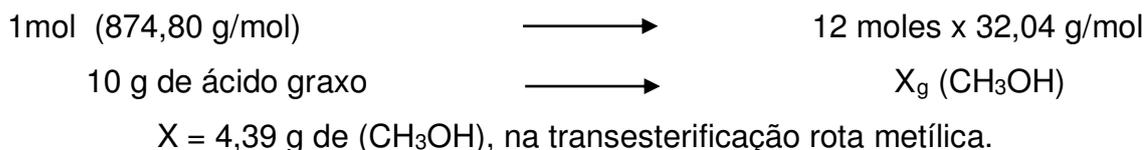
A estequiometria em função da equação reversível genérica de obtenção do biodiesel via transesterificação, encontra-se expressa a seguir, na Equação 3:



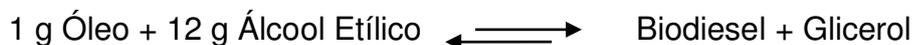
Assim, a estequiometria para transesterificação via rota metílica, na razão molar adotada neste trabalho foi:



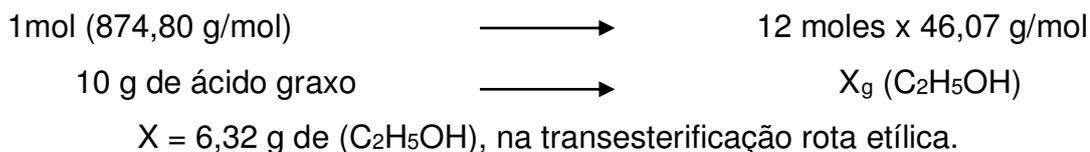
Então, levando em conta a massa molar do óleo de soja (874,8 g/mol) e a massa molar do álcool metílico (32,04 g/mol), como também considerando 12 moles de metanol e 10 g de óleo de soja, tem-se,



Estequiometria para transesterificação via rota etílica:

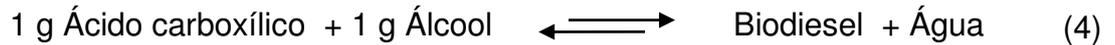


Levando-se em conta a massa molar do óleo de soja (874,8 g/mol) e a massa molar do álcool etílico (46,07 g/mol), bem como considerando 12 moles de etanol e 10 g de óleo de soja, tem-se então,



Esterificação:

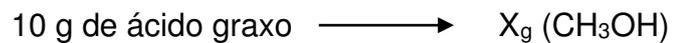
A estequiometria em função da equação reversível genérica de obtenção do biodiesel via esterificação, encontra-se expressa a seguir, na Equação 4.



Assim, a estequiometria para esterificação via rota metílica, na razão molar adotada neste trabalho foi:



Levando-se em conta a massa molar do óleo de soja (874,8 g/mol), a massa molar do álcool metílico (32,04 g/mol) e a massa molar do ácido oleico (282,47 g/mol), como também considerando 12 moles de metanol, 10 g de óleo de soja mais 0,15 g de ácido oleico, tem-se então,

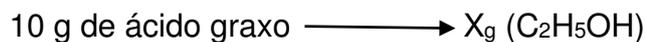
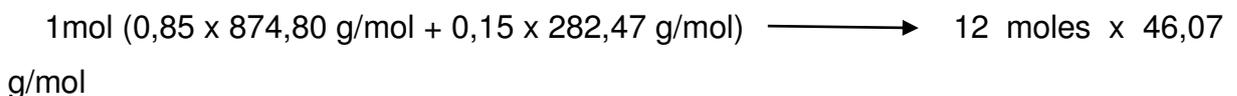


$X = 4,19 \text{ g de } (\text{CH}_3\text{OH}), \text{ na esterificação rota metílica.}$

Estequiometria para esterificação via rota etílica:



Levando-se em conta a massa molar do óleo de soja (874,8 g/mol), a massa molar do álcool etílico (46,07 g/mol) e a massa molar do ácido oleico (282,47 g/mol), como também considerando 12 moles de etanol, 10 g de óleo de soja mais 0,15 g de ácido oleico, tem-se então,



$X = 6,03 \text{ g de } (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}), \text{ na esterificação rota etílica.}$

APÊNDICE C

Cálculos EDX:

Cálculo teórico referente aos percentuais de óxidos existentes na nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em diferentes recipientes.

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



- $0,5\text{NiO} = 0,5 \text{ mol} \times (58,71+16,00) \text{ g/mol} = 37,355\text{g}$
 - $0,5\text{ZnO} = 0,5 \text{ mol} \times (65,37+16,00) \text{ g/mol} = 40,685 \text{ g}$
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 \text{ mol} \times (2 \times 55,85) + (3 \times 16,00) \text{ g/mol} = 159,700\text{g}$
- Massa total 237,74 g**

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

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

Em que:

$XO \rightarrow$ composto óxido

$M_X \rightarrow$ massa do composto óxido

$M_T \rightarrow$ massa total da composição

Obtendo-se os seguintes resultados:

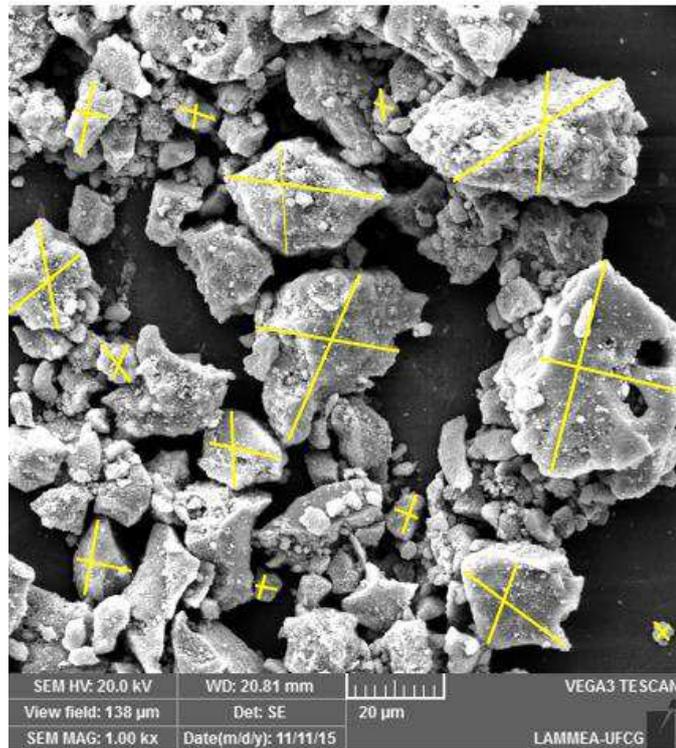
- $\text{NiO} = 15,712 \%$
- $\text{ZnO} = 17,113 \%$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 67,174 \%$

APÊNDICE D

Tamanho dos aglomerados de PM, MM e GM, por MEV:

Cálculos a partir da contagem de 15 aglomerados para cada nanocatalisador. A contagem foi feita em regiões distintas das micrografias.

Figura 23 (PM) → 15 aglomerados



$$1) (1,78 \text{ cm} + 2,75 \text{ cm}) = 4,53/2 = \mathbf{2,26 \text{ cm}}$$

Logo, $3,18 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$$2,26 \text{ cm} - x$$

$$x = 45,2/3,18 = \mathbf{14,21 \mu\text{m}}$$

Obs. Nos demais aglomerados as contas foram feitas de forma semelhante à descrita acima.

$$2) (0,97 \text{ cm} + 0,42 \text{ cm}) / 2 = \mathbf{0,69 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 4,37 \mu\text{m}}$$

$$3) (0,46 \text{ cm} + 0,32 \text{ cm}) / 2 = \mathbf{0,39 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 2,45 \mu\text{m}}$$

$$4) (0,25 \text{ cm} + 0,42 \text{ cm}) / 2 = \mathbf{0,33 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 2,11 \mu\text{m}}$$

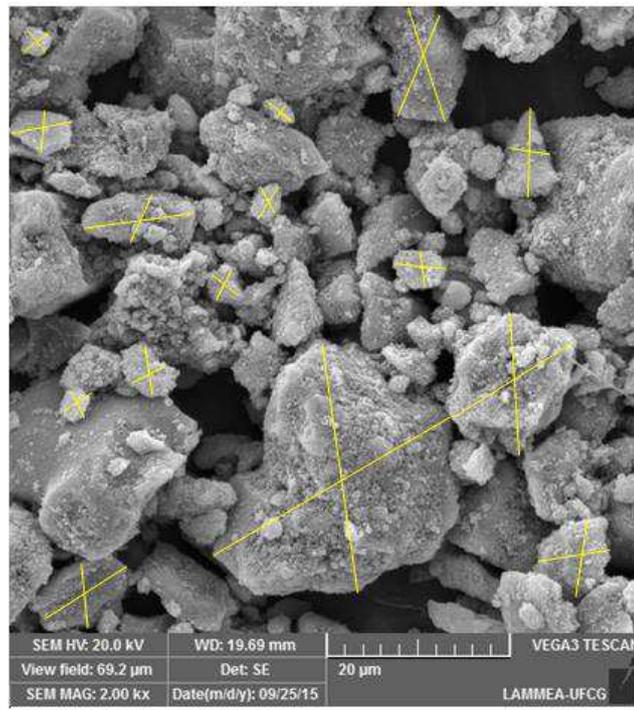
$$5) (1,99 \text{ cm} + 1,45 \text{ cm}) / 2 = \mathbf{1,72 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 10,82 \mu\text{m}}$$

$$6) (2,06 \text{ cm} + 1,57 \text{ cm}) / 2 = \mathbf{1,81 \text{ cm}}. \text{ Logo, } \mathbf{x = 11,41 \mu\text{m}}$$

- 7) $(0,92 \text{ cm} + 1,41 \text{ cm}) / 2 = 1,16 \text{ cm}$. Logo, $x = 7,33 \mu\text{m}$
 8) $(0,49 \text{ cm} + 0,44 \text{ cm}) / 2 = 0,46 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,92 \mu\text{m}$
 9) $(1,85 \text{ cm} + 2,13 \text{ cm}) / 2 = 1,99 \text{ cm}$. Logo, $x = 12,51 \mu\text{m}$
 10) $(0,88 \text{ cm} + 0,99 \text{ cm}) / 2 = 0,93 \text{ cm}$. Logo, $x = 5,88 \mu\text{m}$
 11) $(0,30 \text{ cm} + 0,51 \text{ cm}) / 2 = 0,40 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,55 \mu\text{m}$
 12) $(0,71 \text{ cm} + 0,97 \text{ cm}) / 2 = 0,84 \text{ cm}$. Logo, $x = 5,28 \mu\text{m}$
 13) $(0,28 \text{ cm} + 0,32 \text{ cm}) / 2 = 0,30 \text{ cm}$. Logo, $x = 1,89 \mu\text{m}$
 14) $(1,29 \text{ cm} + 1,02 \text{ cm}) / 2 = 1,15 \text{ cm}$. Logo, $x = 7,26 \mu\text{m}$
 15) $(0,18 \text{ cm} + 0,25 \text{ cm}) / 2 = 0,21 \text{ cm}$. Logo, $x = 1,35 \mu\text{m}$

MÉDIA = 6,16 μm

Figura 24 (MM) → 15 aglomerados



1) $4,37 \text{ cm} + 4,13 \text{ cm} = 8,5 / 2 \text{ cm} = 4,25 \text{ cm}$

Então: $3,18 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$4,25 \text{ cm} - x$

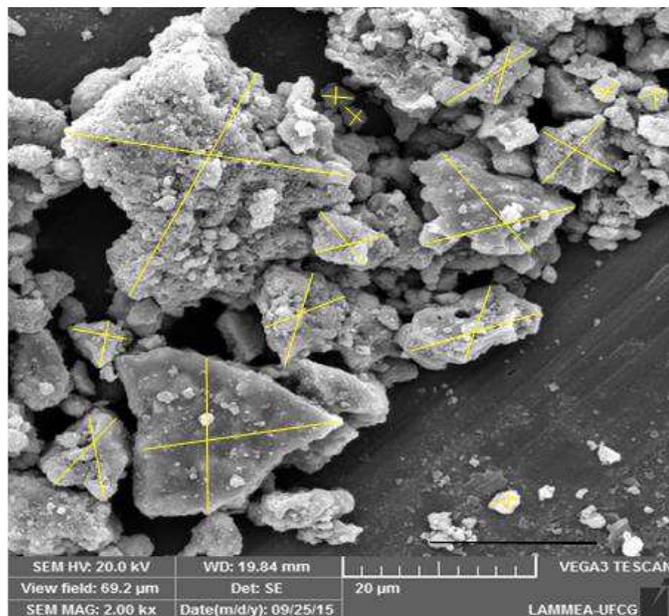
$X = 84,8 / 3,18 = 26,73 \mu\text{m}$

Obs. Para os demais aglomerados, as contas foram feitas de forma semelhante à expressa acima.

- 2) $2,1 \text{ cm} + 2,5 \text{ cm}/2 = 2,3 \text{ cm}$. Logo, $x = 14,45 \mu\text{m}$
 3) $1,57 \text{ cm} + 0,68 \text{ cm}/2 = 2,25 \text{ cm}$. Logo, $x = 14,15 \mu\text{m}$
 4) $1,44 \text{ cm} + 1,13 \text{ cm}/2 = 2,57 \text{ cm}$. Logo, $x = 16,16 \mu\text{m}$
 5) $1,35 \text{ cm} + 1,26 \text{ cm}/2 = 2,61 \text{ cm}$. Logo, $x = 16,41 \mu\text{m}$
 6) $0,73 \text{ cm} + 1,04 \text{ cm}/2 = 0,88 \text{ cm}$. Logo, $x = 5,57 \mu\text{m}$
 7) $1,99 \text{ cm} + 1,77 \text{ cm}/2 = 1,88 \text{ cm}$. Logo, $x = 11,82 \mu\text{m}$
 8) $1,92 \text{ cm} + 0,84 \text{ cm}/2 = 1,38 \text{ cm}$. Logo, $x = 8,68 \mu\text{m}$
 9) $0,55 \text{ cm} + 0,46 \text{ cm}/2 = 0,50 \text{ cm}$. Logo, $x = 3,18 \mu\text{m}$
 10) $0,37 \text{ cm} + 0,42 \text{ cm}/2 = 0,39 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,48 \mu\text{m}$
 11) $0,42 \text{ cm} + 0,46 \text{ cm}/2 = 0,44 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,77 \mu\text{m}$
 12) $0,45 \text{ cm} + 0,24 \text{ cm}/2 = 0,34 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,17 \mu\text{m}$
 13) $0,85 \text{ cm} + 0,56 \text{ cm}/2 = 0,70 \text{ cm}$. Logo, $x = 4,43 \mu\text{m}$
 14) $0,64 \text{ cm} + 0,85 \text{ cm}/2 = 0,74 \text{ cm}$. Logo, $x = 4,68 \mu\text{m}$
 15) $0,48 \text{ cm} + 0,53 \text{ cm}/2 = 0,50 \text{ cm}$. Logo, $x = 3,18 \mu\text{m}$

MÉDIA = 9,12 μm

Figura 25 (GM) → 15 aglomerados



- 1) $2,75 \text{ cm} + 3,49 \text{ cm} = 6,24/2 \text{ cm} = 3,12 \text{ cm}$

Então: $3,18 \text{ cm} - 20 \mu\text{m}$

$3,12 \text{ cm} - x$

$$X = 62,4/3,18 = 19,62 \mu\text{m}$$

Obs. Nos demais aglomerados as contas foram feitas de forma semelhante à descrita acima.

- 2) $5,11 \text{ cm} + 4,00 \text{ cm}/2 = 4,5 \text{ cm}$. Logo, $x = 28,65 \text{ }\mu\text{m}$
- 3) $2,33 \text{ cm} + 1,30 \text{ cm}/2 = 1,8 \text{ cm}$. Logo, $x = 11,41 \text{ }\mu\text{m}$
- 4) $2,65 \text{ cm} + 1,77 \text{ cm}/2 = 2,21 \text{ cm}$. Logo, $x = 13,90 \text{ }\mu\text{m}$
- 5) $0,48 \text{ cm} + 0,40 \text{ cm}/2 = 0,44 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,77 \text{ }\mu\text{m}$
- 6) $0,29 \text{ cm} + 0,27 \text{ cm}/2 = 0,28 \text{ cm}$. Logo, $x = 1,76 \text{ }\mu\text{m}$
- 7) $1,19 \text{ cm} + 1,43 \text{ cm}/2 = 1,31 \text{ cm}$. Logo, $x = 8,24 \text{ }\mu\text{m}$
- 8) $1,51 \text{ cm} + 1,01 \text{ cm}/2 = 1,26 \text{ cm}$. Logo, $x = 7,92 \text{ }\mu\text{m}$
- 9) $1,67 \text{ cm} + 1,40 \text{ cm}/2 = 1,53 \text{ cm}$. Logo, $x = 9,65 \text{ }\mu\text{m}$
- 10) $0,82 \text{ cm} + 0,95 \text{ cm}/2 = 0,88 \text{ cm}$. Logo, $x = 5,57 \text{ }\mu\text{m}$
- 11) $0,50 \text{ cm} + 0,37 \text{ cm}/2 = 0,43 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,73 \text{ }\mu\text{m}$
- 12) $0,56 \text{ cm} + 0,32 \text{ cm}/2 = 0,44 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,77 \text{ }\mu\text{m}$
- 13) $0,37 \text{ cm} + 0,37 \text{ cm}/2 = 0,37 \text{ cm}$. Logo, $x = 2,33 \text{ }\mu\text{m}$
- 14) $1,24 \text{ cm} + 0,95 \text{ cm}/2 = 1,09 \text{ cm}$. Logo, $x = 6,89 \text{ }\mu\text{m}$
- 15) $1,16 \text{ cm} + 1,27 \text{ cm}/2 = 1,21 \text{ cm}$. Logo, $x = 7,64 \text{ }\mu\text{m}$

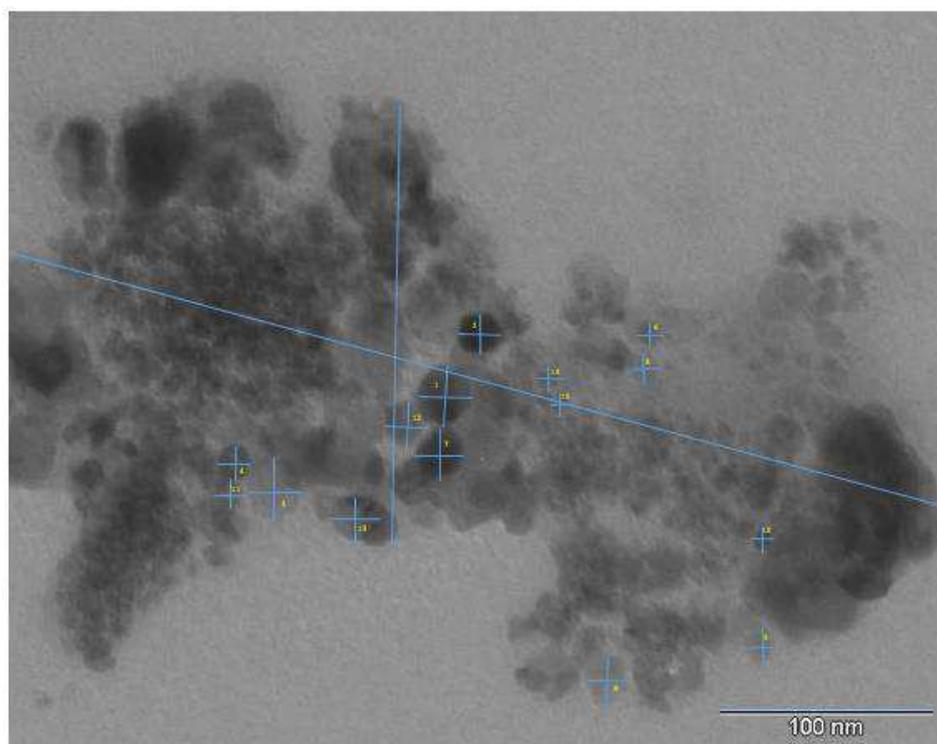
MÉDIA = 8,79 μm

APÊNDICE E

Tamanho das nanopartículas de PM por MET:

O tamanho foi calculado a partir da contagem de 15 nanopartículas distribuídas em várias regiões distintas da micrografia.

Figura 26 (PM) → 15 nanopartículas

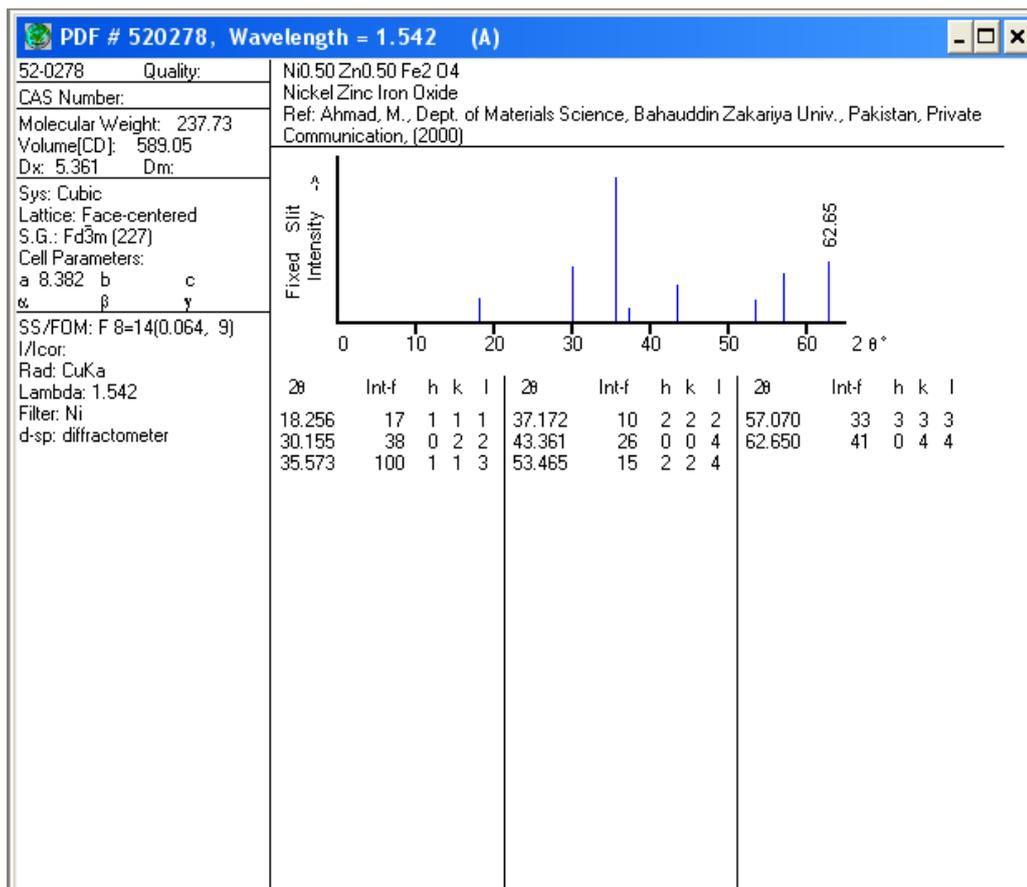


ANEXO I

A) Ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 para a nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$:

52-0278		Wavelength= 1.542				
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄		2 θ	Int	h	k	l
Nickel Zinc Iron Oxide		18.256	17	1	1	1
		30.155	38	0	2	2
		35.573	100	1	1	3
		37.172	10	2	2	2
		43.361	26	0	0	4
		53.465	15	2	2	4
		57.070	33	3	3	3
		62.650	41	0	4	4
Rad.: CuK α λ : 1.542 Filter: Ni Beta d-sp: Diff.						
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:						
Ref: Ahmad, M., Dept. of Materials Science, Bahauddin Zakariya Univ., Pakistan, Private Communication, (2000)						
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)				
a: 8.3827	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.361		Dm:		SS/FOM: F $\bar{8}$ = 14(0.064, 9)		
Color: Blackish brown						
Prepared by solid state technique. Constituents were 99.999% oxide						
powders. These were mixed, pressed and sintered at 1300 C for 20						
hours. Ferrite type. Silicon used as an external stand. PSC: cF56.						
Mwt: 237.73. Volume[CD]: 589.05.						

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



B) Fichas cristalográficas JCPDS 40-1139 para a Hematita (Fe₂O₃):

40-1139		Wavelength= 1.54056						i			
β''-Fe ₂ O ₃		2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Iron Oxide											
		7.429	60	0	0	3	54.503	18	2	0	16
		14.902	40	0	0	6	55.193	15	2	1	11
		18.0	8	1	0	2	55.975	20	3	0	6
		19.968	10	1	0	4	56.637	5	0	2	17
		21.331	5	1	0	5	58.825	8	3	0	9
		24.613	15	0	1	7	62.393	15	0	0	24
		30.020	60	0	0	12	62.773	50	2	2	0
		30.188	40	1	1	0	63.312	17	2	2	3
		31.130	100	1	1	3	64.914	5	2	2	6
		32.641	40	1	0	11					
		33.816	100	1	1	6					
		35.092	30	2	0	1					
		36.461	40	2	0	4					
		37.866	43	0	0	15					
		37.866		1	1	9					
		39.329	20	2	0	7					
		39.329		1	0	14					
		43.668	22	2	0	10					
		48.567	5	2	0	13					
		49.098	5	1	1	15					
		50.364	5	1	2	7					
		53.620	20	3	0	0					
PSC: hP150. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 1083.23.											



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

40-1139 Quality: I

CAS Number:

Molecular Weight: 159.69
Volume[CD]: 1083.23
Dx: 7.344 Dm:

Sys: Hexagonal
Lattice: Primitive
S.G.: P
Cell Parameters:
a 5.92 b c 35.69
α β γ

SS/FOM: F29=7(0.035,129)
I/lor:
Rad:
Lambda:
Filter:
d-sp:

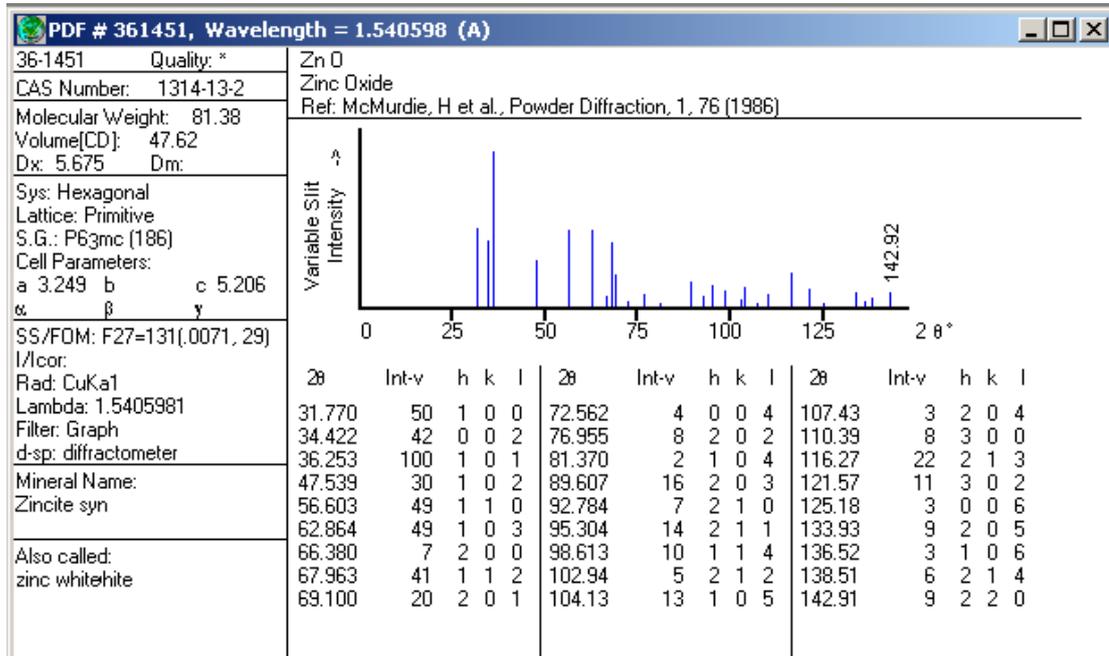
β''-Fe₂O₃
Iron Oxide
Ref: Novosadova, E et al., Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.), 52, 704 (1986)

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.429	60	0	0	3	35.092	30	2	0	1	54.503	18	2	0	16
14.902	40	0	0	6	36.461	40	2	0	4	55.193	15	2	1	11
18.000	8	1	0	2	37.866	43	0	0	15	55.975	20	3	0	6
19.968	10	1	0	4	37.866	43	1	1	9	56.637	5	0	2	17
21.331	5	1	0	5	39.329	20	2	0	7	58.825	8	3	0	9
24.613	15	0	1	7	39.329	20	1	0	14	62.393	15	0	0	24
30.020	60	0	0	12	43.668	22	2	0	10	62.773	50	2	2	0
30.188	40	1	1	0	48.567	5	2	0	13	63.312	17	2	2	3
31.130	100	1	1	3	49.098	5	1	1	15	64.914	5	2	2	6
32.641	40	1	0	11	50.364	5	1	2	7					
33.816	100	1	1	6	53.620	20	3	0	0					

C) Ficha Cristalográfica JCPDS 36-1451 para o Óxido de Zinco (ZnO):

36-1451		Wavelength= 1.5405981				
ZnO		2 θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide		31.770	57	1	0	0
		34.422	44	0	0	2
		36.253	100	1	0	1
Zincite, syn		47.539	23	1	0	2
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.603	32	1	1	0
Cut off: 17.7	Int.: Diffract. I/Corr.:	62.864	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)		66.380	4	2	0	0
		67.963	23	1	1	2
		69.100	11	2	0	1
		72.562	2	0	0	4
		76.955	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal	S.G.: P6 3 mc (186)	81.370	1	1	0	4
a: 3.24982(9)	b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.607	7	2	0	3
α :	β : γ : Z: 2 mp:	92.784	3	2	1	0
Ref: Ibid.		95.304	6	2	1	1
		98.613	4	1	1	4
		102.946	2	2	1	2
		104.134	5	1	0	5
Dx: 5.675	Dm: SS/FOM: F $_{27}$ = 131(.0071, 29)	107.430	1	2	0	4
		110.392	3	3	0	0
ω :	$\eta\omega\beta$: 2.013 $\epsilon\gamma$: 2.029 Sign: + 2V:	116.279	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504		121.572	4	3	0	2
		125.188	1	0	0	6
		133.932	3	2	0	5
		136.520	1	1	0	6
Color: Colorless		138.513	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, Pennsylvania, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). $\alpha(I_{obs}) = \pm 0.01$. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite SuperGroup, 2H Group. Also called: chinese white, zinc white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.		142.918	3	2	2	0

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



ANEXO II

Relação de impurezas dos reagentes utilizados.

Tabela 1 - Impurezas dos Reagentes utilizados.

Impurezas	Nitrato de Níquel (%)	Nitrato de Zinco (%)	Nitrato de Ferro (%)	Ureia (%)
Cl	0,003	0,005	-	0,005
SO₄	0,01	-	0,01	0,001
Fe	0,005	0,001	-	-
Ca	-	-	0,01	-
Mg	-	-	0,005	-
K	-	-	0,005	-
Na	-	-	0,05	-
Ni	-	-	-	-
Pb	-	0,02	-	0,001
Zn	0,05	-	-	-
Co	0,01	-	-	-