

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

ADRIANO LIMA DA SILVA

**CATALISADOR $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E SEU DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE
BODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA**

Campina Grande – PB

2018

ADRIANO LIMA DA SILVA

**CATALISADOR $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ E SEU DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA**

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

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

Agência Financiadora: CAPES.

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO BIBLIOTECÁRIO GUSTAVO DINIZ DO NASCIMENTO CRB - 15/515

S586c

Silva, Adriano Lima da.

Catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e seu desempenho na produção de biodiesel utilizando óleo de fritura / Adriano Lima da Silva. - Campina Grande, 2018.
137 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Profa. Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa".

Referências.

1. Óleo Residual. 2. Reação de Combustão. 3. Larga Escala. 4. Ferrita.
5. Catálise Heterogênea. I. Costa, Ana Cristina Figueiredo de Melo. II. Título.

CDU 665.75(043)

CURRÍCULO VITAE

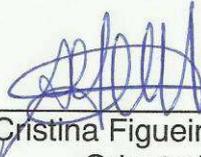
- ✓ Engenheiro de Materiais pela UFCG (2016).

ADRIANO LIMA DA SILVA

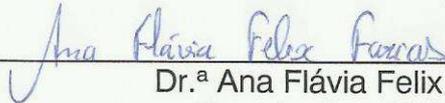
CATALISADOR Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ E SEU DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓLEO DE FRITURA

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

Aprovado em: 16/08/2018



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



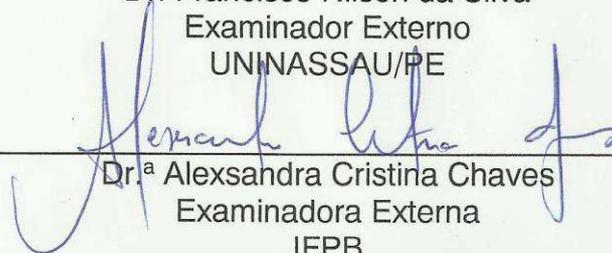
Dr.^a Ana Flávia Felix Farias
Examinadora Externa
UAEMA/PNPD/CAPES/UFCG



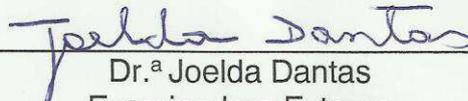
Dr. Helio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMA/UFCG



Dr. Francisco Nilson da Silva
Examinador Externo
UNINASSAU/PE



Dr.^a Alexandra Cristina Chaves
Examinadora Externa
IFPB



Dr.^a Joelda Dantas
Examinadora Externa
LabSMaC/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico a Deus, meu Pai misericordioso e a nosso Senhor Jesus Cristo meu maior Intercessor junto a Deus e a Minha mãezinha *Maria do Socorro Lima dos Santos*, a quem amo incansavelmente.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção e inigualável presença em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, que do seu jeito sempre me deram apoio, e me conduziram para o caminho do bem e da felicidade.

Aos meus dois irmãos pela união que permeia nossa família, principalmente pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

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 conjunta. Aqui registro minha admiração e gratidão à senhora. Obrigado pela oportunidade, confiança e amizade para a vida.

Aos meus amigos que estão sempre presentes, proporcionando-me momentos especiais e dando-me força para enfrentar os obstáculos da vida, os quais não citarei aqui para não cometer a indelicadeza de esquecer algum, a todos meu caloroso muito obrigado.

Aos amigos do LabSMaC, que pela convivência deixaram um forte laço de amizade para toda a vida.

A professora Dra. Alexsandra Cristina Chaves, pela orientação, amizade, otimismo, confiança, e em particular pela oportunidade concedida em trabalhar com projetos de iniciação científica despertando meu interesse pela pesquisa.

A Dra. Ana Flávia Felix Farias pelo apoio, puxões de orelha e direção nessa pesquisa, levando a mesma a êxito total (coisa linda), meu muito obrigado.

A Dra. Joelda Dantas pelo apoio demonstrado e abraços calorosos a cada reencontro, muito obrigado minha amiga.

Agradeço profundamente a todos os professores, os quais tive a honra e oportunidade de conhecer, em especial a professora Dra. Suédina Maria de Lima Silva, pelos valiosos ensinamentos recebidos no Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

A Universidade Federal de Campina Grande, por oportunizar um ensino gratuito e de qualidade no curso de Pós-Graduação.

A CAPES o apoio financeiro concedido.

RESUMO

Este trabalho se propôs sintetizar um catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, obtido por reação de combustão, em escala piloto, para avaliação do desempenho na produção de biodiesel por reações de transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo de fritura em diferentes condições reacionais. As amostras foram obtidas em batelada de 200 g do produto, seguido de um tratamento térmico de 650, 700 e 800 °C a uma taxa de 30°C/min e patamar de queima de 5 min. Durante as sínteses foram aferidos a temperatura e o tempo de combustão, e os produtos das reações foram caracterizados por DRX, BET, MEV, Análise granulométrica, densidade e medidas magnéticas. Os testes catalíticos de bancada foram avaliados utilizando planejamento experimental, onde as condições estudadas foram: temperaturas (140, 180 e 200 °C), tipo (calcinado e sem calcinar), quantidade de catalisador (2, 3 e 5%), tempo reacional (1 e 2 h) e rota alcoólica (metílica e etílica). Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa, viscosidade cinemática, índice de acidez e FTIR. As análises dos resultados revelaram que os catalisadores obtidos apresentaram a formação da fase de interesse, a ferrita Ni-Zn e também fases secundárias Fe_2O_3 e ZnO que foram quantificadas mediante refinamento por Rietveld. Os resultados de BET indicaram a formação de material mesoporoso e a redução de 28 % da área superficial para a amostra calcinada. As micrografias de MEV possibilitou perceber que as amostras apresentaram morfologia de aglomerados em forma de blocos irregulares de aspecto frágil, com uma larga distribuição de tamanhos de partículas. Apresentaram característica de material magnético mole, com valores de magnetização de saturação de aproximadamente 6 e 59 emu/g, um caráter ácido revelando a presença de sítios ativos. Os catalisadores foram ativos para as reações de TES do óleo de fritura, cujos valores de conversão em biodiesel variaram de 88,93 a 95,20% para rota etílica e de 73,30 a 84,10% para a metílica. 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 catalisador heterogêneo, para produção de biodiesel.

Palavras-Chave: Óleo residual. Reação de combustão. Larga escala. Ferrita. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

This work proposes to synthesize a $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ catalyst obtained by the pilot scale reaction for the evaluation of the performance in biodiesel production by transesterification reaction and simultaneous esterification (TES) of the oil in several reactional ways. The samples were bathed in 200 g of the product, together with a heat treatment of 650, 700 and 800 °C at a rate of 30 °C / min and firing level of 5 min. During the probes the temperature and the combustion time were measured, and the products of the rocks were characterized by DRX, BET, MEV, particle size analysis, density and magnetic measurements. The catalytic testis was investigated as experimental results, with temperatures (140, 180 and 200 °C), type (calcined and without limestone), amount of catalyst (2, 3 and 5%), reaction time (1 and 2 h) and alcohol route (methyl and ethyl). The reacted products were characterized by gas chromatography, kinematic viscosity, acidity index and FTIR. The results of the analyzes revealed that the catalysts were directed to the phase of interest, and the levels of zinc and iron were quantified during the refinement by Rietveld. The BET results indicated a formation of mesoporous material and a 28% reduction of the surface area for a calcined sample. As the micrographs of MEV allowed to perceive as the morphology units in agglomerates in the form of irregular blocks of fragile aspect, with a great distribution of particle sizes. They presented the characteristic of soft magnetic material, with saturation magnetization values of approximately 6 and 59 emu / g, one of the resources that reveal the presence of natural resources. The catalysts were also for the TES keys of the frying oil, whose conversion values in biodiesel ranged from 88.93 to 95.20% for ethyl spin and from 73.30 to 84.10% for a methyl. Therefore, from the obtained results, to validate the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ rust, to produce with the pilot scale production differential, as a potential heterogeneous catalyst, for the production of biodiesel.

Keywords: Residual oil. Reaction of combustion. Large scale. Ferrite Catalysis heterogeneous.

PUBLICAÇÕES

SILVA, A. L.; DANTAS, J.; VASCONCELOS, E. V.; ALBUQUERQUE, I. L. T.; COSTA, A. C. F. M. Ferroespínélio Ni-Zn como Catalisador na Esterificação de Materiais Graxos de Baixa Qualidade para Produção de Biodiesel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCEG)**, v. 12, p. 212-218, 2017.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Revista Cerâmica**. (Aceito para Publicação, em Julho 2018).

DANTAS, J.; LEAL, E.; FARIAS, A. F. F.; **SILVA, A. L.**; MOURA, T. F. B.; SANTOS, P. T. A.; COSTA, A. C. F. M. Magnetismo na Catálise Heterogênea Para Biodiesel. In: **IX Encontro Técnico de Materiais e Química, 2017**, Rio de Janeiro. Materiais Magnéticos IX Encontro Técnico de Materiais e Química - 9º ETMQ., 2017. v. 1. p. 1-1.

SILVA, A. L.; COSTA, A. C. F. M.; BEZERRA, A. F. C. ; DANTAS, J.; RODRIGUES, R. M. Síntese de Ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ Obtida em Plataforma Piloto por Reação de Combustão: Avaliação da Reprodutibilidade. In: **IX Encontro Técnico de Materiais e Química - 9º ETMQ, 2017**, Rio de Janeiro. Nanomateriais, Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) / COPPE - UFRJ, 2017.

SILVA, A. L.; COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, J.; VASCONCELOS, E. V.; FARIAS, A. F. F.; ALBUQUERQUE, I. L. T. Óleo de fritura residual para produção de biodiesel utilizando o nanocatalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. In: **II CONGRESSO DAS ENGENHARIAS COENG 2017**, Cabo de Santo Agostinho - PE. v. 1. p. 1-1.

SILVA, A. L.; COSTA, A. C. F. M. ; FEITOSA, A. C. Catalisadores Heterogêneos Para a Produção De Biodiesel: Uma Revisão Crítica. In: **22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECIMAT)**, 2016, Natal-RN. Materiais Cerâmicos Avançados, 2016.

SILVA, A. L.; COSTA, A. C. F. M.; FEITOSA, A. C. Catalisadores Heterogêneos Para A Produção De Biodiesel: Uma Revisão Da Literatura. In: **RBTB Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel, 2016**, NATAL-RN. Produção de Biodiesel, 2016.

SILVA, A. L.; COSTA, A. C. F. M.; DANTAS, J. Ácidos graxos de soja, algodão e girassol para produção de biodiesel utilizando o nanocatalisador heterogêneo magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. In: **6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016**, NATAL-RN. Produção de Biodiesel, 2016.

FEITOSA, A. C.; **SILVA, A. L.**; Silva, F. N; COSTA, A. C. F. M. Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel: Uma revisão da literatura. In: **6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2016, Natal - RN. Produção de Biodiesel, 2016.** v. 1. p. 1-1.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Quantidade de biodiesel em m ³ produzido no Brasil nos anos de 2013-2018 (ANP, 2018).....	27
Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em março de 2018 (ANP, 2018).....	28
Figura 3 - Reação geral de Esterificação (Adaptado Atadashi et al., 2013).	30
Figura 4 - Reação geral de Transesterificação (Adaptado Atadashi et al., 2013)....	31
Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação, onde R ₁ , R ₂ e R ₃ são as cadeias do ácido graxo, e R é o grupo alquil do álcool (Adaptado Oliveira et al., 2017).....	32
Figura 6 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em Novembro de 2017 (ANP, 2017).	35
Figura 7 - Estrutura do tipo espinélio (Gomide, 2013).	41
Figura 8 - Planta piloto de reação por combustão, instalada no LabSMac/UFCG. ...	48
Figura 9 - Fluxograma da metodologia para síntese do catalisador.	50
Figura 10 - Fluxograma da metodologia para testes catalíticos	51
Figura 11 - Imagem do reator de aço inox e sistema de aquecimento / agitação magnética para produção biodiesel.	58
Figura 12 - Imagens da reação de combustão da amostra S4. A, e B Ilustram o estágio inicial da síntese, assim como C, D, E e F evidenciam a fase final do processo de obtenção do catalisador Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	63
Figura 13 - Perfil de temperatura em função do tempo de reação atingida, durante as sínteses de reação por combustão para o catalisador Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	65
Figura 14 - Difratogramas de raios X dos produtos reacionais das seis sínteses e a mistura das mesmas.	68
Figura 15 - Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn reação MR6: sem calcinação e calcinada a 600, 650 e 700 °C com rampa de 30 °C/min.....	69
Figura 16 - Difratograma de raios-X da ferrita Ni-Zn MR6 calcinada a 800 °C com rampa de 30 °C/min patamar de 5 minutos.	71

Figura 17 - Difractogramas de raios X dos catalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$: (a) MR6, (b) MR6_cal, obtidas por refinamento Rietveld.....	74
Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) amostra MR6 e (b) amostra com tratamento térmico MR6_cal.	78
Figura 19 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra MR6: (a) 5 μm aumento de 2000x e (b) 5 μm , aumento de 5000x.....	82
Figura 20 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra MR6_cal: (a) 5 μm aumento de 2000x e (b) 5 μm , aumento de 5000x.....	83
Figura 21 - Distribuição granulométrica dos catalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) amostra MR6 e (b) amostra MR6_cal.	84
Figura 22 - Variação do pH em função do tempo para MR6 e MR6_cal em meio básico (a) e meio ácido (b).....	87
Figura 23 - Curvas de histerese M x H das amostras MR6 (a) e MR6_cal (b) e suas respectivas ampliações para determinação da M_r (magnetização remanescente) e do H_c (campo coercitivo).....	89
Figura 24 - Magnetização provocada pela barra magnética em meio reacional, (a) catalisador MR6 e (b) catalisador MR6_cal.	92
Figura 25 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) obtidos na presença dos catalisadores S1, S1_Cal30, Etapa I.	93
Figura 26 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos dos catalisadores S1 e S1_Cal30 por rota etílica (Et) e rota metílica (Met).	97
Figura 27 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 22 obtido para o rendimento da reação de TES do óleo de fritura para etapa I deste estudo.	98
Figura 28 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos obtidos na presença do catalisador MR6 Etapa II.	100
Figura 29 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos do catalisador MR6 por rota etílica.	102

Figura 30 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3 obtido para o rendimento da reação de TES do óleo de fritura para etapa II deste estudo.	103
Figura 31 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos e metílicos obtidos na presença dos catalisadores MR6 e MR6_cal Etapa III.	105
Figura 32 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos do catalisador MR6 e MR6_cal por rota etílica e metílica.	107
Figura 33 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^2 obtido para o rendimento da reação de TES etanólica/metanólica do óleo de fritura na presença do catalisador MR6 e MR6_cal, etapa III.	109
Figura 34 - Sistema para determinação da viscosidade cinemática.	111
Figura 35 - Espectro bidimensional para amostras: do óleo de fritura, óleo de soja refinado e a melhor condição de biodiesel resultante da TES do óleo de fritura....	113
Figura 36 - Produto da TES após o processo de purificação.	116
Figura 37 - Espectro bidimensional para amostras: do sebo bovino e gordura residual pós-reação de TES.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados para a obtenção do catalisador cerâmico magnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	47
Tabela 2: Planejamento Experimental 2^2 para etapa I.....	59
Tabela 3: Experimentos para o planejamento 2^2 etapa I.....	59
Tabela 4: Planejamento Experimental: 2^3 para etapa II.	60
Tabela 5: Experimentos para o planejamento 2^3 etapa II.....	60
Tabela 6: Planejamento Experimental 2^2 para etapa III.	61
Tabela 7: Experimentos para o planejamento 2^2 etapa III.....	61
Tabela 8: Parâmetros de tempo e temperatura de combustão e os rendimentos das reações.	66
Tabela 9: Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras MR6 e MR6_Cal.	72
Tabela 10: Quantificação de fases presentes nas amostras MR6 e MR6_cal, proveniente do Refinamento por Rietveld.....	75
Tabela 11: Densidade experimental, relativa e teórica para amostras MR6 e MR6_cal.....	77
Tabela 12: Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_{P}), diâmetro de poro (D_{P}) e tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	79
Tabela 13: Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores.....	85
Tabela 14: Parâmetros de histerese com base na curva magnética para os catalisadores MR6 e MR6_cal.	90
Tabela 15: Resultados de índice de acidez, percentuais de conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) e rendimento mássico obtidos na presença dos catalisadores S1, S1_Cal30 MR6 e MR6_cal para todas as etapas deste estudo.....	110
Tabela 16: Caracterização por FTIR das amostras: do óleo de fritura, óleo de soja refinado e a melhor condição de biodiesel resultante da TES do óleo de fritura....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL - Ácidos graxos livres

AGM – *Alternating Gradient Magnetometry*

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Å – Angstrom

APROBIO – Associação de Produtores de Biodiesel do Brasil

ASTM International American Society for Testing and Materials

BET - Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio

BJH – Barrett, Joyner, and Halenda

BMP – *Bare Magnetic Particles*

BR – Brasil

BRT – *Bus Rapid Transit*

C = O – Grupo Carbonilo

CEN – Comité Européen de Normalisation

CFC – Cúbico de Face Centrada

CNPE - Conselho Nacional de Política Energética

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COP – Conferência das Partes

DBET - Diâmetro médio equivalente (nm)

DE – Densidade Experimental

DG - Distribuição Granulométrica

DIFFRAC.TOPAS – Plataforma utilizada para refinamento Rietveld

D_m - Diâmetro médio de Partícula

DNA – Deoxyribonucleic Acid

DOE – *Department of Energy*

DOU – Diário Oficial da União

D_p - Diâmetro do Poro

DRX - Difração de Raios X

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
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 Agronômico de Campinas
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICDD – *International Centre for Diffraction Data*
ICSD – *Inorganic Crystal Structure Data*
IEA – *International Energy Agency*
IFPB – Instituto Federal da Paraíba
IIE – Instituto Internacional de Economia
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LCM - Laboratório de Caracterização de Materiais
m - Massa da Substância
MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MMA – Ministério do Meio Ambiente
MME – Ministério de Minas e Energia
Mr – Magnetização remanescente
MRU - Massa do Reagente Utilizada
MS – *Magnetic Stirring*
Ms - Magnetização de Saturação
n - Número de Moles

NO₃⁻ - Íon Nitrato
OH – Grupo Hidroxilo
ONGs – Organizações Não Governamentais
ONU – Organizações das Nações Unidas
P/Po - Pressão Relativa
PF - Ponto de Fusão
pH - Potencial Hidrogeniônico
PM - Peso Molecular
PNA – Plano Nacional de Agroenergia
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
RT - Massa do Reagente Total
RANP – Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Rp – Raio de poro
RPM – Rotações Por Minuto
SBET - Área superficial
SIMP – Sistema de Informações de Movimentação de Produtos
T – Temperatura
t – Tempo
Tc – Tamanho de cristalito
tch - Tempo da Chama
TES – Transesterificação e Esterificação Simultânea
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande
UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá
USDA – *United States Department of Agriculture*
UV/HPLC – *Ultraviolet detector for High Performance Liquid Chromatography*
Vp – Volume de poro
VSM - Magnetômetro de amostra vibrante
WGSR – *Water-Gas Shift Reaction*
YIG – *Yttrium Iron Garnet*
ΔH° - Variação de Entalpia Padrão
ρ - Densidade teórica (g/cm³)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	Biocombustível	25
2.2	Biodiesel	26
2.3	Reações de obtenção do biodiesel	30
2.3.1	<i>Esterificação</i>	30
2.3.2	<i>Transesterificação</i>	31
2.4	Óleos residuais como matéria-prima para obtenção de biodiesel	33
2.5	Catálise Heterogênea	37
2.6	Ferritas do Tipo Espinélio	40
2.7	Ferritas Ni-Zn Aplicadas na Obtenção de Biodiesel	42
2.8	Reação de Combustão.....	44
3	METODOLOGIA.....	47
3.1	<i>Síntese dos Catalisadores por Reação de Combustão</i>	47
3.1.1	Materiais e métodos	47
3.2	Caracterizações dos Catalisadores	51
3.2.1	<i>Aferição do Tempo e Temperatura de Reação</i>	51
3.2.2	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	52
3.2.3	<i>Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)</i>	53
3.2.4	<i>Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)</i>	54
3.2.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	55
3.2.6	<i>Distribuição Granulométrica (DG)</i>	55
3.2.7	<i>Medidas de Potencial Zeta</i>	56
3.2.8	<i>Avaliação do Caráter Ácido/Básico</i>	56
3.2.9	<i>Medidas Magnéticas</i>	57
3.3	Testes Catalíticos.....	57
3.3.1	<i>Materiais e Métodos</i>	57
3.3.2	<i>Planejamento experimental 2^o - 1^a Etapa</i>	59
3.3.3	<i>Planejamento experimental 2^o - 2^a Etapa</i>	60
3.3.4	<i>Planejamento experimental 2^o - 3^a Etapa</i>	60
3.3.5	<i>Caracterização do óleo de fritura e do biodiesel</i>	61

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	<i>Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação.....</i>	63
4.2	Difração de Raios X (DRX)	67
4.3	Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)	76
4.4	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	78
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
4.6	Análise Granulométrica (AG)	84
4.7	Avaliação do caráter ácido/básico e Potencial zeta.....	86
4.7.1	<i>Potencial zeta</i>	86
4.7.2	<i>Avaliação do caráter ácido/básico dos catalisadores</i>	87
4.8	Medidas Magnéticas	89
5	Desempenho Catalítico dos catalisadores e caracterização do produto reacional	92
5.1	<i>Desempenho catalítico Etapa I – Planejamento experimental 2²</i>	92
5.1.1	<i>Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2² etapa I</i>	97
5.2	<i>Desempenho catalítico Etapa II – Planejamento experimental 2³</i>	99
5.2.1	<i>Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2³ etapa II</i>	103
5.3	<i>Desempenho catalítico Etapa III - Planejamento experimental 2²</i>	104
5.3.1	<i>Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2² etapa III.....</i>	108
5.4	Caracterização do produto de TES por FTIR.....	113
	CONCLUSÕES	118
	PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	APÊNDICE A.....	131
	APÊNDICE B.....	132
	ANEXO A	133
	ANEXO B	135

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, pesquisas sobre combustíveis renováveis e sustentáveis foram altamente priorizadas em muitos países ao redor do mundo. Um dos principais substitutos de combustíveis fósseis é o biodiesel, um combustível renovável que compreende monômeros de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais ou animais, assim como gorduras residuais. Tal afirmação é embasada no fato do biodiesel ser relativamente de menor custo, compatibilidade com a infraestrutura fóssil existente e disponível de tecnologia de produção. Além disso, estudos sobre a combustão de combustíveis de biodiesel em motores e queimadores demonstraram que esses combustíveis têm o potencial de reduzir as emissões de gases poluentes (Gan *et al.*, 2012).

Os processos químicos utilizados na obtenção de biodiesel são: transesterificação e a esterificação. Na transesterificação, um triglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. Enquanto, na esterificação, ocorre uma reação entre ácidos graxos e um álcool de cadeia curta, em presença de catalisador ácido, básico ou enzimático, produzindo ésteres com eliminação de água (Tessier *et al.*, 2016).

No concernente a matéria-prima utilizada nas reações para obtenção de biodiesel, pode-se destacar: os óleos de macaíba, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, óleo de algodão, óleos e gorduras residuais, dentre outras. Óleos vegetais refinados, como óleo de soja, canola, são comumente usados como matéria-prima para a produção de biodiesel, no entanto, para biodiesel produzido a partir de óleos comestíveis refinados, o custo da matéria-prima, contribui com mais de 70% do custo total de produção. Isto representa um grande desafio na comercialização e na disseminação do uso de biodiesel. Dentre às matérias-primas disponíveis, o óleo residual de cozinha, estão sendo considerados como fontes ricas para a produção econômica de biodiesel. Pois além de diminuir os custos, os recursos baratos como os óleos e gorduras residuais, também podem fornecer as condições para que os resíduos sejam reutilizados e reprocessados (Veiga *et al.*, 2014; Fereidooni e Mehrpooya, 2017).

As reações para obtenção de biodiesel em sua maioria são aceleradas com uso de catalisadores, os catalisadores sólidos, nos últimos anos vem apresentando um destaque no sentido de minimizar as etapas de processos verificados na catálise homogênea, quando verificados suas características de síntese e seu desempenho no meio reacional (Atadashi *et al.*, 2013).

O estudo de óxidos ternários com características magnéticas, como as ferritas do tipo espinélio (AB_2O_4), tem atraído imensa atenção da comunidade científica, devido as suas propriedades e novas aplicações tecnológicas, especialmente quando o tamanho de partícula se aproxima da nanoescala, o que permite o controle de propriedades como característica magnética e anisotropia. No campo da catálise, as nanopartículas magnéticas podem atuar como catalisadores heterogêneos promissores, porque a manipulação de estruturas em nanoescala fornece a obtenção de catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos, promovendo assim uma área de superfície maior. Recentes pesquisas relataram que as nanopartículas Ni-Zn têm grande área de superfície e área de transferência de massa elevada, critérios ideais para catálise (Dantas *et al.*, 2017).

Estudos comprovam o emprego de catalisadores sólidos com intuito de aprimoramento do processo de produção de biodiesel, sendo seu uso considerado uma alternativa promissora, devido as condições de síntese adotadas, a exemplo da reação de combustão, em escala de laboratório, diferentes tipos de catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos para catalisar reações de transesterificação e esterificação de óleos vegetais em presença de etanol ou metanol. Por exemplo, podem-se citar as nanoferritas de Ni-Zn e Ni-Zn-Cu, as quais apresentaram excelentes atividades catalíticas (Dantas *et al.*, 2016; Dantas *et al.*, 2017), bem como NiO e MoO₃ suportado em MCM-41 (Silva, 2011).

No cenário de uso do óleo residual como matéria-prima em reações de biodiesel podemos destacar o uso de diversos catalisadores para reações de esterificação e transesterificação do óleo residual, (Cebin *et al.*, 2012); (Almeida *et al.*, 2016), os quais reportam excelentes conversões em ésteres.

Assim, dentro desse contexto a síntese de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, que possibilite de obtenção de catalisadores com estrutura estável, quimicamente ativos, com morfologia finamente granular e homogênea das partículas, ao tempo em que se porta estável quimicamente em seu reuso e que

possibilita a maximização de seu potencial catalítico, levando a apreciáveis conversões em ésteres, nas reações de transesterificação e esterificação é atraente (Castro *et al.*, 2014; Lertpanyapornchai *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2015; Kaur *et al.*, 2015).

A obtenção do catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, via reação de combustão assim como sua aplicação na obtenção de biodiesel nas reações de transesterificação e esterificação de alguns óleos vegetais como: soja, algodão dentre outros, já é consolidada e bem difundida, conforme alguns trabalhos (Silva, 2011, Dantas, *et al.*, 2016; Mapossa, 2016; Dantas *et al.*, 2017). Porém, é importante ressaltar que na bibliografia levantada não foi encontrada nenhuma contribuição científica que utilizasse o óleo de fritura como matéria-prima e o catalisador magnético $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, na obtenção de biodiesel. Sendo assim, esta proposta torna-se atrativa e promissora para utilização deste catalisador em transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo de fritura.

Desta forma, esta proposta de pesquisa foi motivada pelos seguintes aspectos: i) a necessidade do desenvolvimento de pesquisas sobre a preparação de catalisadores heterogêneos por métodos que possibilite alta eficiência catalítica para reação de transesterificação e esterificação por rota metálica e etílica do óleo de fritura em biodiesel; ii) a técnica de reação por combustão ter se mostrado eficiente e promissora e consolidada para obtenção de vários materiais cerâmicos, tanto em escala de laboratório, como em produção em escala piloto; iii) a necessidade de aperfeiçoar a produção do catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão em escala piloto, de forma a obter um material para aplicação na obtenção de biodiesel; iv) a investigação de óleos vegetais residuais apresentarem como alternativa para a geração descentralizada de energia (produção de biodiesel), para geração adicional de renda (produção de sabão) e, por serem considerados resíduos de grande impacto ambiental quando descartados inadequadamente; v) e por fim, o fato que estudos mostram conversões em ésteres apreciáveis quando utilizada o óleo de fritura e outros catalisadores heterogêneos.

Neste contexto e entendendo-se que as contribuições possam aumentar a consolidação das pesquisas na busca por catalisadores heterogêneos que reúnem características tais como facilidade de recuperação, renovação, reutilização, mais

sítios ativos em sua área de superfície e ainda colaborar para diminuir impactos ambientais quando se aproveita o óleo proveniente de frituras, propõe-se, neste estudo, a obtenção de um catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, por reação de combustão, em planta piloto de 200g/batelada para avaliação do seu desempenho em reação de transesterificação e esterificação simultâneas (TES) do óleo de fritura em diferentes condições reacionais, para produção de biodiesel.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biocombustível

Biocombustível é um derivado de biomassa renovável que pode substituir total ou parcialmente os combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) em motores ou em outro tipo de fonte de energia (ANP - Agência Nacional de Petróleo, 2018).

A substituição dos combustíveis fósseis pelas energias renováveis tem sido motivada por diversos fatores, tais como: os ambientais, econômicos e sociais. Por este motivo, a procura por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas, visto que além do petróleo ser uma fonte esgotável de energia, emite grande quantidade de gases poluentes. Os biocombustíveis, diante disso, vem se destacando por serem fontes de energias renováveis derivados da biomassa, isto é, de produtos agrícolas como cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, resíduos de animais, biomassa florestal entre outras fontes de matéria orgânica (Veiga *et al.*, 2014).

Dentre os biocombustíveis renováveis, tem-se o biodiesel com origem no século XIX, com a invenção do motor a diesel, idealizado por Rudolf Diesel, que utilizou em seu experimento um combustível à base de óleo de amendoim, apresentando-o na feira de Paris em 1900. Contudo, em razão do acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, os estudos de produção de combustíveis à base de óleos vegetais foram abandonados naquele momento. Somente após os choques do petróleo (quando os países produtores elevam o preço do produto internacionalmente), as fontes de energias renováveis voltaram a ser discutidas, especialmente após 1997, com o Protocolo de Kyoto, no qual os países comprometeram-se com a redução crescente dos níveis de poluição (Dantas, 2016; Dantas *et al.*, 2017)

O biocombustível mais utilizado em nosso país é o etanol, que é um álcool proveniente da cana-de-açúcar, sendo seguido pelo biodiesel que é proveniente de óleos ou de gorduras, estando este em escala crescente, pois está sendo adicionado ao diesel de petróleo, tornando-se obrigatório o uso de 8% (B8), a partir 23 de março de 2017 (Boletim dos Biocombustíveis, 2016).

Devido à crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável, para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (Pinho e Suarez, 2017).

Neste contexto, a procura por fontes de energias mais limpas, estimuladas pela entrada em vigor do protocolo de Kyoto em 2005, somadas às perspectivas de esgotamento das fontes de energia proveniente dos combustíveis fósseis incentivam e impulsionam o desenvolvimento de combustíveis a partir de fontes de energias renováveis derivados da biomassa, como o Biodiesel que é uma dessas fontes e surge como alternativa aos derivados de petróleo.

2.2 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível renovável que pode ser produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas (gorduras de origem vegetal ou animal) as quais reagem com o álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos de alta qualidade e grande potencial para a substituição de óleo diesel. Pode ser obtido em escala laboratorial ou industrial de forma que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, ou legislação que venha a substituí-la (ANP, 2017; Dantas *et al.*, 2016).

A busca pela intensificação da produção e uso do biodiesel vem crescendo paulatinamente no Brasil conforme ilustra a Figura 1, sendo destaque no mercado mundial de biodiesel, garantindo assim participação cativa em qualquer evento ou discussão acerca deste biocombustível, em virtude do seu potencial na produção (ANP, 2017).

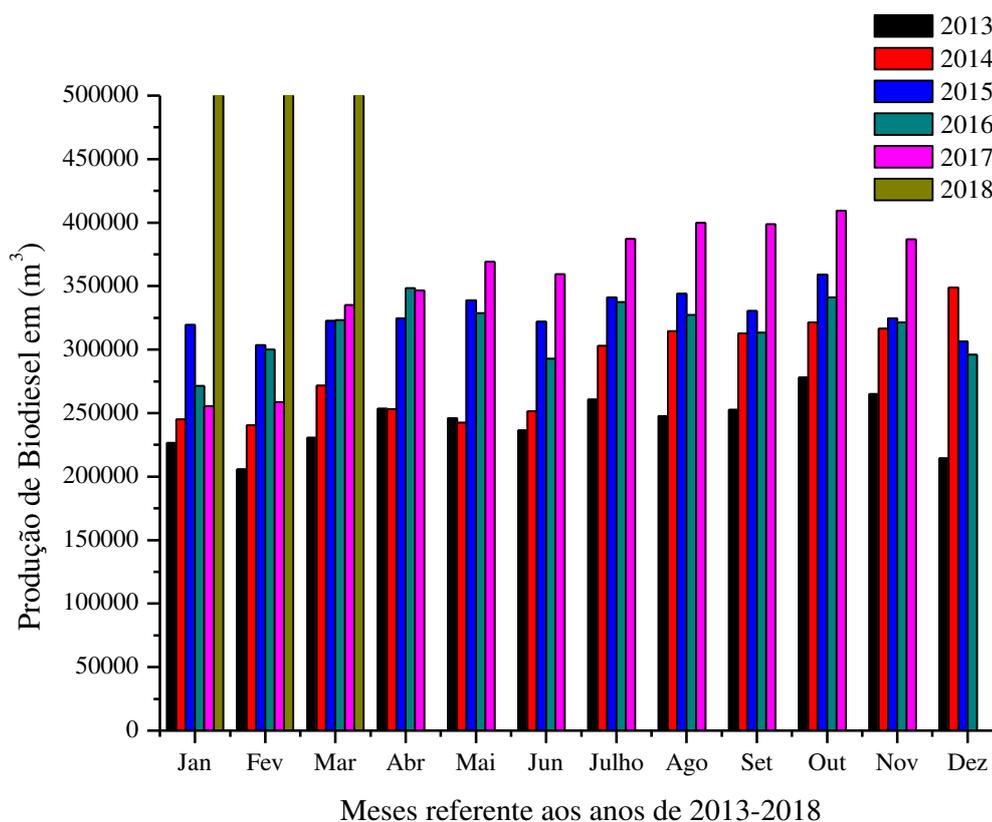


Figura 1 - Quantidade de biodiesel em m³ produzido no Brasil nos anos de 2013-2018 (ANP, 2018).

Dados preliminares, com base nas entregas dos leilões promovidos pela ANP, mostram que a produção de biodiesel, em novembro de 2016, foi de 310 mil m³. No acumulado do ano, a produção atingiu 3.494 mil m³, um decréscimo de 3,8% em relação ao mesmo período de 2015 (3.631 mil m³) (ANP, 2017).

Segundo dados (ANP, 2018), os números mensais para o ano de 2017, até o mês de novembro do mesmo ano, a produção aumentou cerca de 17% em relação ao mesmo período de 2016.

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou, em março de 2018, a medida que determina o aumento de 10% de biodiesel (B10) na mistura com o óleo diesel. Essa decisão trouxe para o mercado uma expectativa de, pela primeira vez, alcançar o patamar de 5 bilhões de litros ainda neste ano (2018), de acordo com a Associação dos Produtores de Biodiesel (Aprobio). Com isso podemos esperar que, o biodiesel impactará na geração de empregos, na redução das importações de diesel, na agricultura familiar, no uso da capacidade instalada e

na redução das emissões de CO₂. O produto que é um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais como soja, girassol, canola, residuais e gorduras animais, como o sebo bovino e aviário. A mistura que, atualmente é de 10%, aumentará a produção de biodiesel em 25% este ano com relação a 2017, calcula a União Brasileira do Biodiesel e Bioquerosene (Ubrabio). Por isso, o volume de produção do biodiesel deve chegar a 5,4 bilhões de litros este ano, frente aos 4,2 bilhões de litros no ano passado. Fica evidente que com o B10 o Brasil se consolida como o 2º maior produtor e consumidor de biodiesel, ficando atrás apenas dos Estados Unidos.

As vantagens do biodiesel como combustível em relação ao diesel são: líquido natural, renovável, alto valor energético, baixo conteúdo de enxofre, o que permite uma queima limpa do combustível comparada com a provocada pela queima do diesel proveniente do petróleo, reduzindo assim as emissões de SO_x, CO, hidrocarbonetos não-queimados e partículas sólidas. Além disso, não apresenta toxicidade e é biodegradável. O biodiesel apresenta características que o tornam um combustível com grande potencial para substituição total ou parcial ao diesel, já que apresenta excelentes propriedades lubrificantes e por isso pode ser utilizado nos motores a diesel com pequenas ou até mesmo nenhuma modificação (Rodrigues *et al.*, 2015).

A Figura 2 ilustra a matriz energética para produção de biodiesel segundo ANP, referente ao mês de março de 2018.

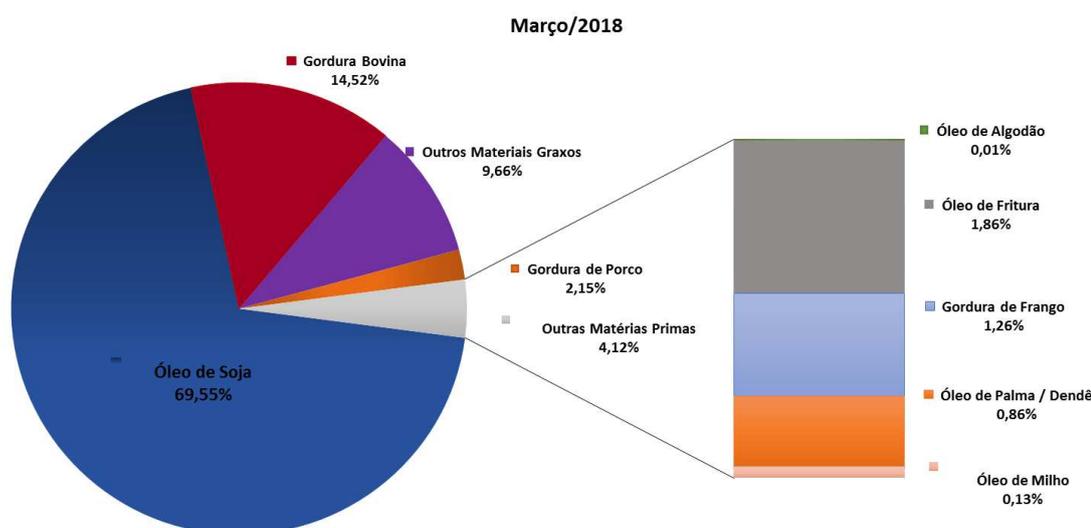


Figura 2 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em março de 2018 (ANP, 2018).

Com a análise da Figura 2, observou-se que a matéria-prima predominante para produção de biodiesel é a soja, respondendo por cerca de 69% do total da matéria-prima utilizada e como fonte menos utilizada na produção de biodiesel tem o óleo de milho responsável por apenas 0,13% do total utilizado.

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias oleaginosas. Destacam-se como principais fontes o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, óleos e gorduras residuais e a mamona (Santos *et al.*, 2015). Porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas como a mamona e palma nas regiões semi-áridas nordestinas. Não obstante, o elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade (Severgnini, 2014).

O tipo de matéria-prima é fator determinante para a produção de biodiesel, tendo variáveis como a viabilidade técnica e econômica para sua obtenção, a produção na planta para transformá-la em biodiesel, e a garantia da qualidade do biodiesel produzido. Assim, a redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel torna-se essencial no incentivo para viabilidade desta ao processo.

Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo, assim a reciclagem do óleo de fritura para aplicação como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por esta razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversas oleaginosas, mas principalmente pela análise da possibilidade de reaproveitamento de gordura animal (“sebo”) ou óleos residuais para obtenção de óleo combustível, transformando assim o que seria resíduo descartável em fonte de energia (Severgnini, 2014; Almeida *et al.*, 2016).

2.3 Reações de obtenção do biodiesel

2.3.1 Esterificação

A reação de esterificação ocorre quando um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, dando origem a éster de ácidos graxos e água, como ilustra a reação geral na Figura 3.

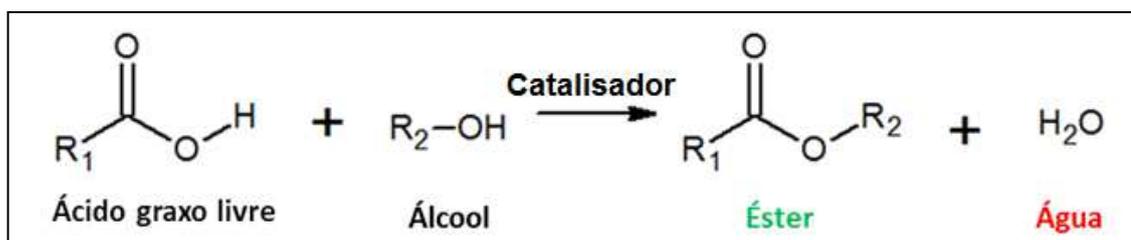


Figura 3 - Reação geral de Esterificação (Adaptado Atadashi et al., 2013).

A reação de esterificação é facilitada através do aumento da temperatura do meio reacional e da presença de catalisadores ácidos, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. A taxa de conversão do ácido carboxílico em ésteres depende diretamente da maneira que a reação será conduzida, bem como das condições do processo. Assim o curso da esterificação será influenciado por vários fatores que atua na qualidade do biodiesel produzido como: teor de ácidos graxos livres e presença de água, temperatura reacional, razão molar álcool : gordura graxa, tipo e concentração de catalisador (Santos e Silva, 2016).

O processo de esterificação de ácidos graxos assume grande importância para a produção de biodiesel ao ser considerada rota tecnológica baseada em matérias-primas de alta acidez. Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos, conforme Ramos *et al.*, 2011, mesmo porque ácidos graxos representam matérias-primas de alto valor agregado.

A produção de biodiesel por esterificação apresenta como principais vantagens, segundo a literatura, a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado e a formação apenas de água como subproduto (Santos e Silva, 2016).

2.3.2 Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel, e ocorre pela reação entre o óleo vegetal com um álcool (metanol, etanol, propanol, butanol) em presença de um catalisador (que podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos). Nesse processo, obtém-se ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) e glicerol como subproduto, que é removida por decantação.

Os ésteres de ácidos graxos formados possui uma viscosidade menor que o triglicerídeo utilizado como matéria-prima. (Lee et al., 2014; Gan et al., 2012).

A Figura 4 ilustra a reação geral da transesterificação.

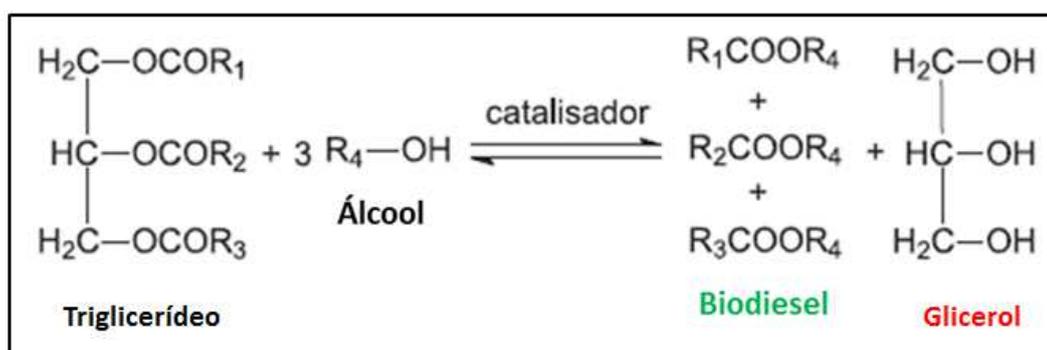


Figura 4 - Reação geral de Transesterificação (Adaptado Atadashi et al., 2013).

Óleos ou gorduras são por definição substâncias naturais que não se misturam com água (insolúveis) que podem ser de origem animal ou vegetal (Cebin *et al.*, 2012). Estas substâncias são constituídas basicamente de triglicerídeos, podendo apresentar também em sua constituição outros compostos orgânicos que são derivados do processo de degradação tais como: ácidos graxos livres, fosfatídeos (gomas), além de pigmentos e substâncias voláteis, que conferem odor e sabores indesejados, tais como os aldeídos, cetonas dentre outros compostos químicos (Schons *et al.*, 2017).

Os triglicerídeos que são os constituintes majoritários dos óleos e gorduras são formados por três cadeias carbônicas (8 a 24 átomos de carbono) de ácidos graxos com diferentes graus de insaturações, ligadas a uma molécula de glicerol, na forma de ésteres (Da Costa *et al.*, 2013; Schons *et al.*, 2017).

Conforme a variação da espécie de oleaginosa, ocorre também variação na composição química dos óleos e gorduras, ou seja, a razão molar dos diferentes ácidos graxos presentes na estrutura do triglicerídeo tende a variar (Da Costa et al., 2013).

Diante do contexto, o mecanismo geral da reação de transesterificação, é composto por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como intermediários reacionais. Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para aumentar o rendimento de produção dos ésteres alquílicos e permitir a sua fácil separação da glicerina formada (Oliveira *et al.*, 2017).

A Figura 5 ilustra as três reações consecutivas e reversíveis, onde há a formação de diglicerídeos e éster (i) através do ataque do álcool ao triglicerídeo, em seguida o diglicerídeo reage com álcool e ocorre a formação de monoglicerídeos e éster (ii) como produtos intermediários e o monoglicerídeo reage com álcool produzindo por fim, a formação dos produtos éster e glicerina (iii).

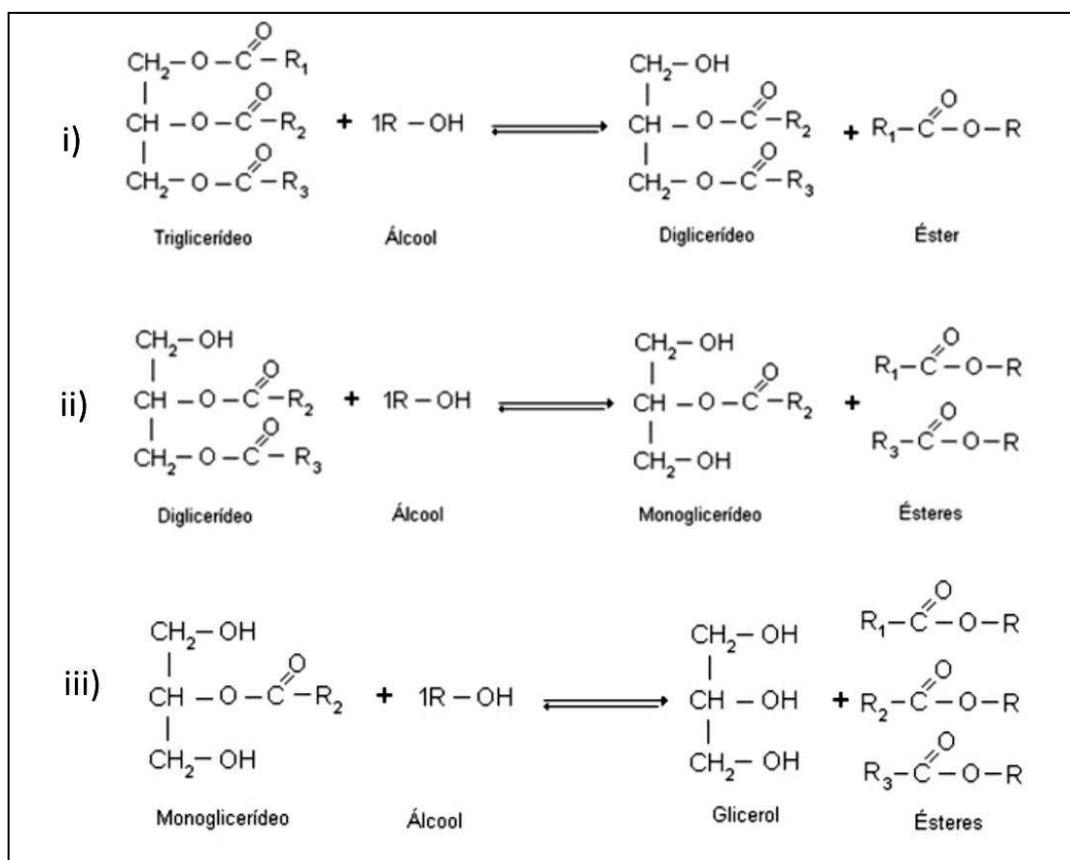


Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação, onde R_1 , R_2 e R_3 são as cadeias do ácido graxo, e R é o grupo alquílic do álcool (Adaptado Oliveira et al., 2017).

O glicerol formado é usado por indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de explosivos. O preço da glicerina era alto quando começou-se a produzir biodiesel em grande quantidade (por volta de 2002), mas caiu bastante em regiões (como a Europa) onde havia mais produção que consumo (Oliveira *et al.*, 2017).

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol tem menor toxicidade, é renovável e produz biodiesel com maior lubricidade e número de cetano (o índice de cetano é a medida da qualidade de combustão dos combustíveis diesel. Esse índice está relacionado com a velocidade de ignição, que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão.). Porém o uso do etanol promove maior dispersão da glicerina, quando realizada a reação de transesterificação, dificultando sua separação, e para a obtenção de maiores rendimentos, utiliza-se excesso de álcool nas reações de transesterificação (Arruda *et al.*, 2017).

O fato de denominar o processo de obtenção de biodiesel utilizado no presente estudo como reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES), se fundamenta nos conceitos supra citados, considerando também a matéria-prima (óleo de fritura) utilizada para a produção de biodiesel, por esta possuir em sua composição triglicerídeos, além de ácidos graxos livres provenientes do processo de degradação. Assim o direcionamento das reações são possíveis de ocorrer tanto pela esterificação como pela transesterificação de forma simultânea de acordo com o que foi reportado na literatura (Oliveira *et al.*, 2017; Pereira *et al.*, 2014; Cavalcanti *et al.*, 2012; Arruda *et al.*, 2017).

2.4 Óleos residuais como matéria-prima para obtenção de biodiesel

Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre “glicerol” e “ácidos graxos” chamados triglicerídeos.

Portanto, os óleos e gorduras comestíveis são constituídos principalmente de ácidos graxos e triglicerídeos (Lee *et al.*, 2014; Gan *et al.*, 2012).

O processo de fritura por imersão ocorre quando se utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais em nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180-200 °C. Já em indústrias de produção de empanados, salgadinhos e congêneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros (Moecke *et al.*, 2012).

No processo de fritura ocorre portanto, o uso de óleos em condições de alta temperaturas (160-220°C) em presença de ar ambiente e umidade durante longos períodos de tempo. Provocando reações termolíticas, oxidativas e hidrolíticas que são responsáveis pelo aumento da acidez do óleo residual de fritura (Costa, 2011). Assim o óleo de fritura naturalmente apresenta elevado percentual de ácidos graxos livres e considerável acidez, possibilitando o uso da esterificação como meio reacional para obtenção de um biodiesel de qualidade (Talukder *et al.*, 2010).

Por outro lado o emprego do óleo de fritura na produção de biodiesel é necessário um pré-tratamento, como filtragem para a retenção de partículas sólidas e aquecimento para eliminação de umidade (Costa, 2011).

Diante deste contexto, a utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel, apresenta três vantagens principais: A primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas (Santos e Silva, 2016).

A Figura 6 ilustra a matriz energética de matéria-prima utilizadas para produção de biodiesel no mês de novembro de 2017.

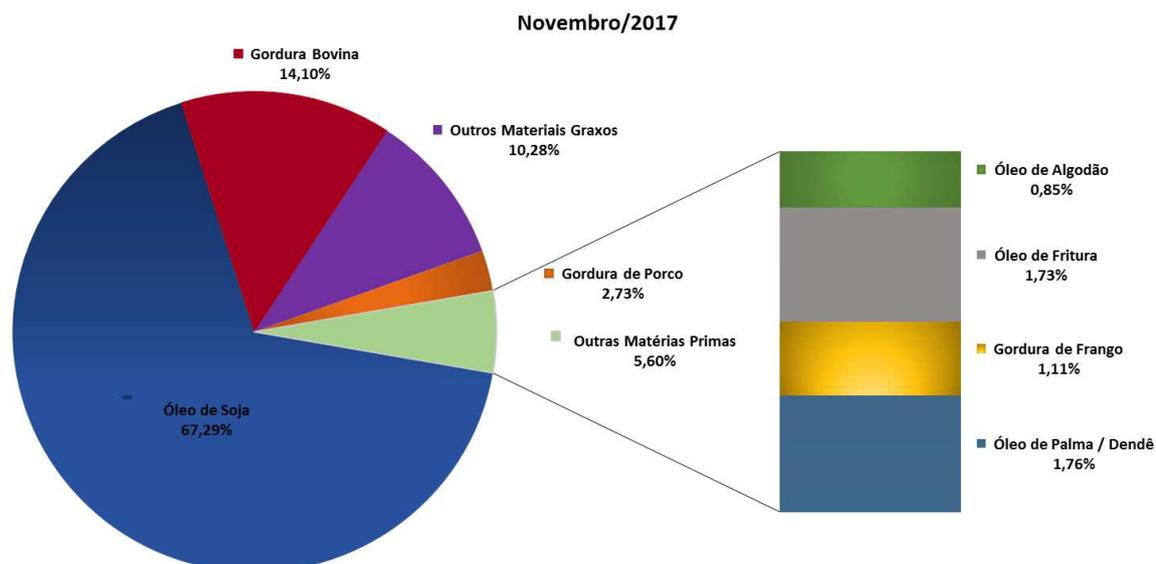


Figura 6 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil em Novembro de 2017 (ANP, 2017).

Pode-se observar, que a matéria-prima predominante para produção de biodiesel é a soja, respondendo por 67,29% do total da matéria-prima utilizada e como fonte menos utilizada na produção de biodiesel tem o óleo de algodão responsável por apenas 0,85% do total utilizado.

Um fato de grande relevância ambiental: a utilização de óleo de fritura para a produção de biodiesel corresponde atualmente a 1,86% do total de matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no país (Figura 2). Esse montante de óleo de fritura é de grande importância, devido ser comum à prática do descarte deste material no meio ambiente (nos ralos de pias ou diretamente na natureza).

Uma vez que o óleo de fritura é advindo em sua maioria do consumo da matéria-prima predominante, que é o óleo de soja, utilizado em frituras por imersão, em residências e estabelecimentos comerciais, gera maior quantidade de resíduos (Costa, 2011; Cebin *et al.*, 2012). No entanto é importante destacar que em apenas quatro meses houve um aumento no uso do óleo de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel com base na Figura 6, a qual ilustra as matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil no mês de novembro de 2017, que houve crescimento significativo quando comparado a utilização de matérias primas no mês de março de 2018 (Figura 2), onde podemos verificar um aumento

considerável nos últimos anos, o qual chegou a 0,96% em comparação aos anos de 2016-2018 (ANP, 2017).

Se for empregado óleo de fritura para produção de biodiesel, por catálise heterogênea, algumas características deste óleo devem ser consideradas, como viscosidade, oxidação, teor de água e/ou sais, índice de acidez, índice de iodo, já que os mesmos são normalmente empregados em condições de alta temperatura (160° a 200 °C) e na presença de ar ambiente por longos períodos de tempo que leva a reações termolíticas, oxidativas e hidrolíticas, requerendo pré-tratamentos do óleo como filtragem para retenção de partículas sólidas e aquecimento para eliminação da água (Costa, 2011).

Em relação ao óleo vegetal deve-se ressaltar que embora o Brasil esteja entre os maiores produtores de óleo de soja e o mesmo até o momento apresenta-se como matéria-prima mais utilizada para obtenção de biodiesel (ANP, 2017), tem-se, intensificando-se os incentivos para a utilização de demais matérias primas visando com otimismo uma futura liderança mundial do país na produção de biodiesel e a utilização de uma matriz oleaginosa sem fins alimentícios e com baixo valor agregado. Dentre as quais, pode-se destacar a utilização de óleos residuais de fritura (Charoenchaitrakool e Thienmethangkoon, 2011; Corro *et al.*, 2016; Cebin, 2012).

Tem-se verificado em pesquisas utilizando o óleo de fritura como matéria prima e os mais diversos catalisadores, é notória certa relevância dentre os resultados obtidos, por exemplo, Almeida (2016) que em reação de transesterificação do óleo de fritura verificou uma conversão de 95 % em ésteres utilizando o catalisador de vanádio (V_2O_5), em rota etílica, as reações foram processadas durante o período de 2 e 6 h em um reator de aço do tipo PARR, sob uma temperatura de 200 °C, usando uma razão molar de 1:10 e utilizando ainda uma massa de catalisador de 10 %.

Alves (2012), obteve conversões em ésteres de metílicos e etílicos (acima de 95%), via reação transesterificação do óleo de fritura residual, utilizando um catalisador aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) em reator PARR com uma razão molar de 40:1, temperaturas que variou de 60-200°C, com tempo de reação de 2h e uma massa de catalisador de 10 %.

Ayoub (2016), evidenciou que o custo do biodiesel pode ser reduzido usando o óleo de fritura como matéria-prima, pois constatou com sua pesquisa que a produção de biodiesel a partir de resíduos óleos de fritura é viável por processo de transesterificação usando argila de montmorilonita K-30 como catalisador. As condições operacionais ótimas correspondem a 78,4 % em conversão em biodiesel, temperatura de reação a 90 °C, 3 % em peso carga de catalisador, proporção molar 1:12 de óleo em metanol e 180 min de tempo de reação.

Silva (2017), testou o mesmo sistema de ferrita Ni-Zn deste estudo, obtidos por reação de combustão, na esterificação do óleo de fritura e obteve resultados interessantes no concernente à conversão em biodiesel, cerca de 89,5% na rota alcóolica metilica, utilizando massa de catalisador 1%, razão álcool/óleo: 1/16 uma temperatura reacional de 200°C e um tempo: 90 min.

2.5 Catálise Heterogênea

Catálise é o estudo da mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância denominada catalisador, que não é consumida durante o processo. Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação sem sofrerem modificação da sua natureza química no processo. Porém, sabe-se que os catalisadores utilizados na reação de transesterificação não são recuperados integralmente na maioria das vezes (Mandolesi De Araújo *et al.*, 2013).

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea (quando o catalisador os reagentes constituem uma só fase) e catálise heterogênea (quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase) podendo estes catalisadores apresentar natureza ácida ou básica (Costa, 2011).

A ação de um catalisador é basicamente acelerar o desenvolvimento de uma determinada reação. Isso é possível porque o catalisador muda o mecanismo com que a reação se processa, levando a um “caminho alternativo” que exige uma menor energia de ativação para que a reação inicie e atinja o complexo ativado. Existem diversos tipos de catálise, sendo que uma delas é a catálise heterogênea, que pode ser definida como aquela que ocorre quando o sistema apresenta mais de uma fase,

ou seja, os reagentes e os produtos encontram-se num estado físico diferente do estado físico do catalisador (Gan *et al.*, 2012).

Devido a uma série de problemas no uso da catálise homogênea tais como; maior número de etapas, purificação dos produtos, possibilidade de corrosão do reator (catálise ácida), saponificação (catálise básica), atividade baixa frente a alcoóis de maior massa molar, faz com que a aplicação da catálise heterogênea venha sendo estudada como alternativa para tornar o processo limpo e com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental (Gan *et al.*, 2012).

O alto valor de acidez dos óleos constitui um inconveniente para a catálise básica tradicional, uma vez que os ácidos graxos livres do óleo reagem com o catalisador originando ésteres de sódio ou potássio (sabão). Esta reação secundária dificulta o processo de separação dos ésteres no processo de purificação do produto final, diminuindo o rendimento e aumentando as etapas de purificação. Neste sentido, a catálise heterogênea ácida constitui uma alternativa viável para contornar os problemas de saponificação derivados do uso de catalisadores alcalinos, facilitando ao mesmo tempo a recuperação de produto e do próprio catalisador em menor número de etapas (Santos e Silva, 2016; Talukder *et al.*, 2010).

Óxidos inorgânicos têm sido investigados como catalisadores para produção de biodiesel por catálise heterogênea, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos, que dentre a variedade de métodos de obtenção, podem ser obtidos, por exemplo pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse (Mandolesi De Araújo *et al.*, 2013).

Alves *et al.*, (2014), por exemplo obteve nanopartículas de cádmio e estanho por meio de co-precipitação e avaliou na obtenção de biodiesel via reações de esterificação e transesterificação, alcançados altos rendimentos, cerca de 84%, após 1 h de reação a 200 °C, utilizando uma razão álcool/óleo 5:4.

A síntese do biodiesel realizada por catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores com potencial para a síntese do biodiesel a tais

como vanádio (Almeida, 2016), aluminato de zinco (Alves, 2012), argila montmorilonita K-30 (Ayoub, 2016) e a ferrita Ni-Zn (Silva 2017).

O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais, assim como outras características intrínsecas do material com área de superfície (Muciño *et al.*, 2014).

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na obtenção de biodiesel, os catalisadores sólidos nanométricos possuem potencial aplicação devido à grande área superficial, a qual eleva a área de contato entre catalisador e substrato. Além disso, estes catalisadores ainda podem ser recuperados para posterior reuso em outros processos reacionais. Devido estas vantagens, nos últimos anos o uso de catalisadores sólidos nanométricos para reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais em biodiesel tem apresentado resultados significativos (Dantas *et al.*, 2012).

Cerâmicas magnéticas têm sido amplamente investigadas, principalmente com relação às características intrínsecas e extrínsecas destes materiais. Dentre os materiais cerâmicos magnéticos de interesse tecnológico, destacam-se as ferritas, materiais estes que contêm ferro, oxigênio e outro metal, apresentando características magnéticas com fórmula química $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4$ (onde o M = metal que pode ser Ni, Zn, Cu, etc.) e condutividade elétrica relativamente alta (Diniz, 2013).

Segundo Dantas (2017), no campo da catálise, os catalisadores magnéticos podem atuar como potentes e promissores na catálise heterogênea, isso porque as estruturas nanométricas fornece catalisadores com uma maior quantidade de sítios químicos ativos, promovendo assim uma área maior de superfície e expansão, e por consequência deste uma maior quantidade de sítios químicos ativos, em seu estudo mostra ainda que as nanopartículas tem grande área de superfície e alta área de transferência de massa, critérios ideais para um suporte de catálise.

Recentemente o grupo de pesquisa (LabSMaC) tem relatado desempenho favoráveis de sólidos nanométricos tipo ferritas espinélio inverso $(AB)_2O_4$, nas reações para obtenção de biodiesel, que são da família dos óxidos metálicos, obtidas pelo método químico da reação de combustão com potencial aplicação na preparação de biodiesel.

2.6 Ferritas do Tipo Espinélio

As ferritas do tipo espinélio têm fórmula química MFe_2O_4 , onde M representa um metal divalente, e tem estrutura, assim denominada por sua estrutura ser similar à do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é constituído de um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , por exemplo) e pelos cátions Fe^{3+} , respectivamente. A fórmula química, no entanto, não traz informação sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo que é informativo utilizar a fórmula cristalográfica, que estabelece a composição e a distribuição entre os sítios A e B: $[M^{2+}_{(1-y)}Fe^{3+}_y]_A[Fe^{3+}_{(2-y)}M^{2+}_y]_BO_2^{-4}$, onde y é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos (Callister, 2008; Gomide, 2013).

A Figura 7 ilustra os sítios A e B da estrutura do espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (amarelo) e B (verde), em vermelho os átomos de oxigênio. Quando os cátions M^{2+} estão apenas nos sítios A ($y = 0$), o espinélio é classificado como normal ou direto, quando todos os cátions metálicos M^{2+} estão em sítios B ($y = 1$), o espinélio é classificado como inverso. No caso quando a distribuição dos cátions M^{2+} está distribuída aleatoriamente nos dois sítios A e B, o espinélio é classificado como aleatório ou randômico (Gomide, 2013).

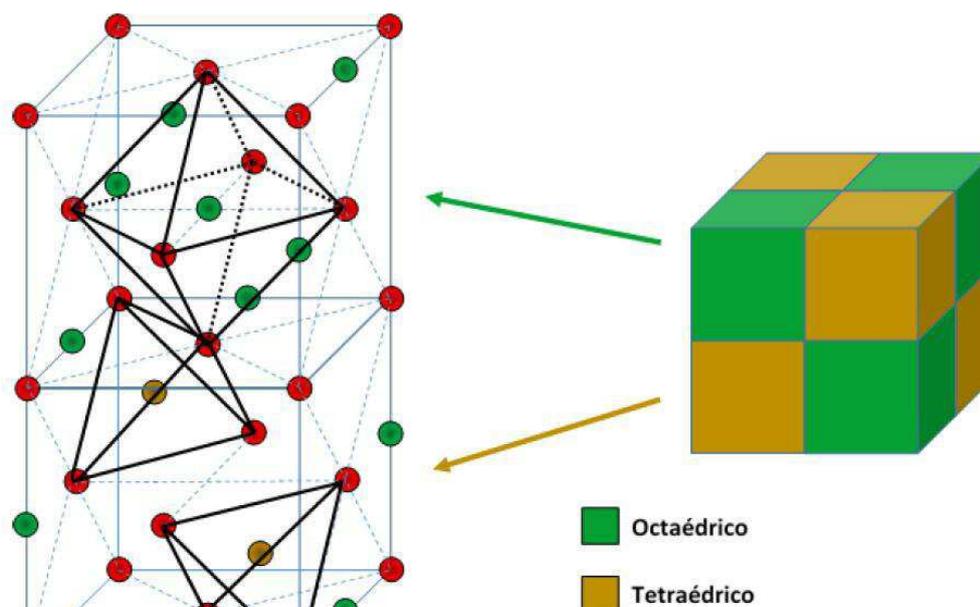


Figura 7 - Estrutura do tipo espinélio (Gomide, 2013).

As ferritas são conhecidas por exibir uma magnetização na ausência de um campo magnético externo, o que as classifica como um material ferrimagnético, ou seja, são materiais onde os spins têm um alinhamento antiparalelo, mas por ser composto por íons diferentes não há um cancelamento completo dos spins (Callister, 2008).

Desse modo, na estrutura cristalina das ferritas, a característica intrínseca de cada íon metálico que faz parte da sua composição, assim como, a distribuição desses íons nas posições tetraédricas e octaédricas são as responsáveis pela magnetização total do material, assim como a distribuição de cátions entre os sítios A e B influencia a energia elétrica e propriedades magnéticas dos compostos do tipo espinélio (Dumitrescu *et al.*, 2013).

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

2.7 Ferritas Ni-Zn Aplicadas na Obtenção de Biodiesel

As ferritas de Ni-Zn são materiais cerâmicos ferrimagnéticos e apresentam estrutura cristalina tipo espinélio inverso. São considerados materiais magnéticos moles, pois apresentam baixo campo coercitivo e elevada permeabilidade. Esse tipo de material é comumente produzido por meio da mistura de óxidos, que consiste na mistura de pós precursores e uma posterior reação no estado sólido a elevadas temperaturas (>1200 °C) (Verma *et al.*, 2000).

Em catálise, a maior evidência presente nestes materiais é a sua alta área de superfície, a facilidade de recuperação através do campo magnético (ímã), a reutilização e a presença de locais ativos básicos ou ácidos.

Além disso, geralmente na catálise heterogênea, os catalisadores são separados dos meios de reação por etapas de filtração intensas e/ou centrifugação, assim, o desenvolvimento de catalisadores separáveis, heterogêneos e com características magnéticas, possibilita a separação por ação magnética onde neste item o catalisador se torna ainda mais atraente e preponderante para a produção de biodiesel (Talukder *et al.*, 2010).

A remoção do catalisador com características magnéticas do meio reacional, por separação magnética, é relativamente rápida e de fácil operação, o que requer equipamentos simples. Com a remanência magnética, as partículas de catalisador não são atraídas umas pelas outras, portanto, elas podem ser facilmente dispersas no líquido na ausência de um campo magnético externo, podendo ser regeneradas e reutilizadas.

No que se refere à aplicação destas ferritas na catálise heterogênea na área de biodiesel, há que referenciar que nesta última década, a literatura vem reportando um importante campo de aplicação destes materiais, sendo que com maior ênfase dos trabalhos que estão sendo desenvolvidos pelo grupo de pesquisadores do LabSMaC/UAEMA/UFCG na qual, vem avaliando o uso de diferentes composições de ferritas tipo espinélio obtido por reação de combustão, nos processos de esterificação e transesterificação via rota metílica e etílica para produção de biodiesel a partir de oleaginosas como a soja e o algodão. Dentre estes e outros trabalhos merecem destaque os seguintes:

Dantas *et al.*, (2017) sintetizou as ferritas $\text{Ni}_{(0.5-x)}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 < x < 0.4$) dopado com Cu, via reação de combustão e testou em reações de transesterificação do óleo de soja, nas seguintes condições reacionais: 180° C/1 h, razão molar 1:20 e 4% de catalisador. Obtendo uma conversão que chegou em até 85% em biodiesel.

Mapossa *et al.*, (2017) sintetiza e caracteriza o ferrospinelio $\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e avalia o seu desempenho na esterificação metílica e etílica de um óleo acidificado (85% de óleo de soja + 15% de ácido oleico), nas seguintes condições reacionais 180 °C, razão molar de ácido graxo/álcool metílico e etílico de 1:12, na presença de 0,2 g do ferrospinelio como catalisador e tempo reacional de 1 h, obtendo resultados de 94% em conversão por rota metílica.

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

O grupo de pesquisadores envolvidos com nanotecnologia e biocombustível, do laboratório LabSMaC, vem avaliando o uso de diferentes catalisadores de ferritas tipo espinélio. Os resultados alcançados demonstram potencial viabilidade na utilização destas ferritas como catalisadores heterogêneos, sintetizadas via reação de combustão, além do desenvolvimento de promissores catalisadores que sinalizam a possibilidade de serem utilizados na indústria em específico quando estes sintetizados via reação de combustão (Santos *et al.*, 2015; Dantas, 2016; Mapossa *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2017).

Diversos métodos químicos de síntese têm sido utilizados e aperfeiçoados em escala de laboratório para a preparação de diversos materiais cerâmicos, com destaque a obtenção de ferritas visando, principalmente, o controle da microestrutura (partículas em escala nanométrica) das propriedades magnéticas e elétricas por meio do controle das características dos pós (pureza, homogeneidade química, forma e tamanho médio das partículas) e perspectiva de produção de amostras em escala piloto. Entre os vários métodos de síntese, a síntese por reação de combustão tem se destacado como um método alternativo e bastante promissor e já consolidado para a preparação de pós nanométricos de ferritas Ni-Zn (Costa e Kiminami, 2012; Costa *et al.*, 2012).

Além do mais a produção do espinélio, 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 os estudos de Vieira *et al.*, 2014 e Dantas 2016.

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 (Dantas, 2016).

2.8 Reação de Combustão

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 (Karimi *et al.*, 2014; Othaman *et al.*, 2014; Molazemi *et al.*, 2013; Azab, Helmy e Albaaj, 2015; Zaharieva *et al.*, 2015), sol-gel autocombustão (Mirkazemi *et al.*, 2015); Baykal *et al.*, 2015), sol-gel (Kesavamoorthi e Raja, 2016; Ebrahimi *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; Mozaffari *et al.*, 2014; Hong *et al.*, 2015; Yan *et al.*, 2015), o método convencional de mistura de óxidos cerâmicos (reação no estado sólido) (Zhao, Lv e Shen, 2009; Gao, Zhang e Guo, 2015) e reação de combustão (Costa, Kiminami e Morelli, 2009; Dantas *et al.*, 2012a; Judith Vijaya, Sekaran e Bououdina, 2015; Costa, 2012; Hemeda, 2014; Kesavamoorthi e Raja, 2016).

As principais propriedades dos catalisadores (atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão intimamente relacionadas à sua composição e tecnologia de preparação. Estas propriedades

dependem, principalmente, da seleção entre os diversos materiais e dos métodos de preparação (Neiva *et al.*, 2010).

A síntese por reação de combustão tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, visto que possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza (Neiva *et al.*, 2010).

As propriedades de cunho magnético das ferritas vêm sendo objeto de atenção de vários pesquisadores nas suas investigações. Como consequência, dentre os vários métodos de sínteses existente há um destaque maior para as pesquisas reportando a obtenção desses materiais. Reportado por: reação de combustão (Dumitrescu *et al.*, 2013; V. C. S. Diniz, 2014; Mapossa *et al.*, 2016; Veena *et al.*, 2016).

Nesse contexto o método de síntese por reação de combustão consiste em misturar os precursores (geralmente nitratos, acetatos ou carbonatos) dos cátions desejados numa cápsula de porcelana, sílica vítrea ou ainda em becker, com um combustível apropriado e um pouco de água para formar a solução, e levar o meio reacional à uma fonte externa de aquecimento para ocorrer a ignição (combustão) (Xie, 2014).

Entre as vantagens deste método pode-se destacar: a rapidez do processo de síntese, (pois a combustão é sempre uma reação instantânea), o baixo custo (visto não se utilizar equipamentos sofisticados), além de obter-se geralmente produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica. O calor liberado pela queima do combustível deve ser suficiente para a formação dos produtos desejados. Dentre os combustíveis mais usados pode-se destacar, a ureia, hidrazina maleica, tetraformol, carboidrazina e glicina. O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese, deve considerar alguns fatores como: entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente (Hemeda *et al.*, 2014).

O método de reação por combustão vem se destacando nos últimos anos, devido principalmente à facilidade de sua aplicação, ao custo relativamente baixo, ao controle da homogeneidade química, por requerer poucas etapas e curto tempo de duração (Costa *et al.*, 2009)

Neste sentido, objetiva-se a síntese da ferrita Ni-Zn por reação de combustão para utilização como catalisador na produção de biodiesel a partir do óleo de fritura residual.

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese dos Catalisadores por Reação de Combustão

3.1.1 Materiais e métodos

Para as sínteses dos catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados para a obtenção do catalisador cerâmico magnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	PF	ΔH° (Kcal/mol)	Pureza (%)
Nitrato de níquel hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,81	56,7° C	-113,50	99
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,41	36,4° C	-550,92	98
Nitrato de ferro III nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	47,2° C	-160,37	99
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	132,7° C	-79,71	98

A reação química proposta para síntese de ferritas através da reação por combustão de uma forma geral está apresentada na Equação 1:



Onde **C1**, **C2**, **P1**, **P2**, são os coeficientes estequiométricos da reação, responsáveis pelo balanceamento molar dos componentes químicos. (XIE, 2014).

Neste trabalho foi utilizada a planta piloto de reação de combustão (Figura 8), pertencente ao dispositivo de patente BR 10 2012 002181-3, para obtenção da ferrita ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), instalada no LabSMAc/UFMG, com o propósito de aperfeiçoar

uma técnica bastante difundida e consolidada no meio de obtenção de pós cerâmicos avançados com escala nanométrica.

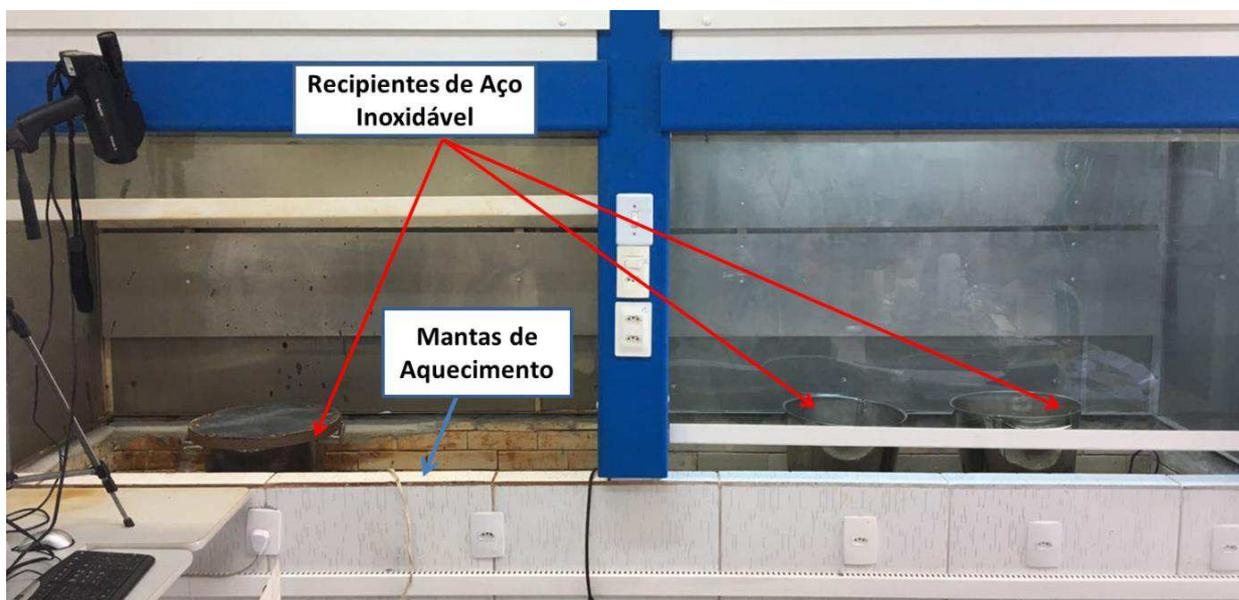


Figura 8 - Planta piloto de reação por combustão, instalada no LabSMac/UFCG.

Para a síntese das amostras foram utilizados reagentes de elevada pureza (nitratos) e como combustível a ureia. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos Jain *et al.*, (1981), de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox de nitratos metálico e combustível foi submetida ao aquecimento direto em uma resistência acoplada em uma base cerâmica como suporte. As ferritas foram sintetizadas por reação de combustão usando um recipiente de aço, codificado R12. As amostras foram preparadas de forma a obter pós com produção em bateladas de 200g. As composições foram obtidas visando avaliar a reprodutibilidade do material em larga escala assim como o efeito e condições de síntese inerentes a planta piloto utilizada, nas características estruturais, morfológicas e catalíticas.

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para a obtenção da ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$. E ainda, de acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, zinco e ferro são considerados como elementos redutores com valências de 4^+ , 1^+ , 2^+ e 3^+ , respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência 2^- , e pelo fato do nitrogênio ser eliminado como

gases de combustão, de forma a não participar da composição química do produto final obtido, a sua valência é desconsiderada. A ureia cuja valência é 6^+ foi usada como agente redutor.

Segue então, o cálculo estequiométrico da concentração em mol de ureia que foi utilizado foi realizado com base no cálculo do coeficiente estequiométrico elementar: $\sum Ce_o / (n-1) \sum Ce_r$.



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

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

$$n = 40/6$$

$$n = 6,667 \text{ mols de ureia}$$

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

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

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

$$\text{Nitrato de ferro} - 2 \times 404,00 = 808,00 \text{ g}$$

$$\text{Ureia} - 6,6667 \times 60,06 = 400,360 \text{ g}$$

Desta forma, em conformidade com a estequiometria, a quantidade de reagente total (RT) equivale a 1502,5 g ($\approx 1.500,00$ g).

Foram realizadas seis sínteses do mesmo material em dias e horários diferentes designadas por S1, S2, S3, S4, S5 e S6 com a finalidade de observar a reprodutibilidade do comportamento da síntese de combustão. Considerando os dias e horários escolhidos foram feitos as leituras de tempo e temperatura para as sínteses. Os catalisadores sintetizados em cada batelada foram todos misturados e designados por MR6, à mistura se deu por meio do moinho de jarro da marca ACB LABOR, com velocidade de 700rpm por 24 horas. Após mistura e total homogeneidade, cerca de 200 g desta amostra foi tratada termicamente em forno EDG 300, em temperaturas de 650, 700 e 800°C rampa de aquecimento de

30°C/min e patamar de queima de 5 minutos, obedecendo à mesma rampa para o resfriamento.

Todas as amostras (MR6 e MR6_Cal) foram peneiradas em malha ABNT 325 mesh (44 µm) e em seguida foram caracterizadas estruturalmente, morfologicamente e catalicamente.

Os rendimentos mássicos e percentuais foram calculados partindo do pressuposto de que seria obtido 200 g do produto ao final de cada síntese, assim foi calculado para cada batelada seu respectivo rendimento em massa e rendimento em termos percentuais.

Os produtos obtidos da combustão e a amostra tratada termicamente foram posteriormente desaglomeradas com auxílio de almofariz e passados em peneira com malha ABNT 325 mesh (44 µm), em seguida encaminhados para as devidas caracterizações. A Figura 9 ilustra o fluxograma da metodologia empregada na síntese do catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$, caracterizações, e na Figura 10 está ilustrada o fluxograma de testes catalíticos.

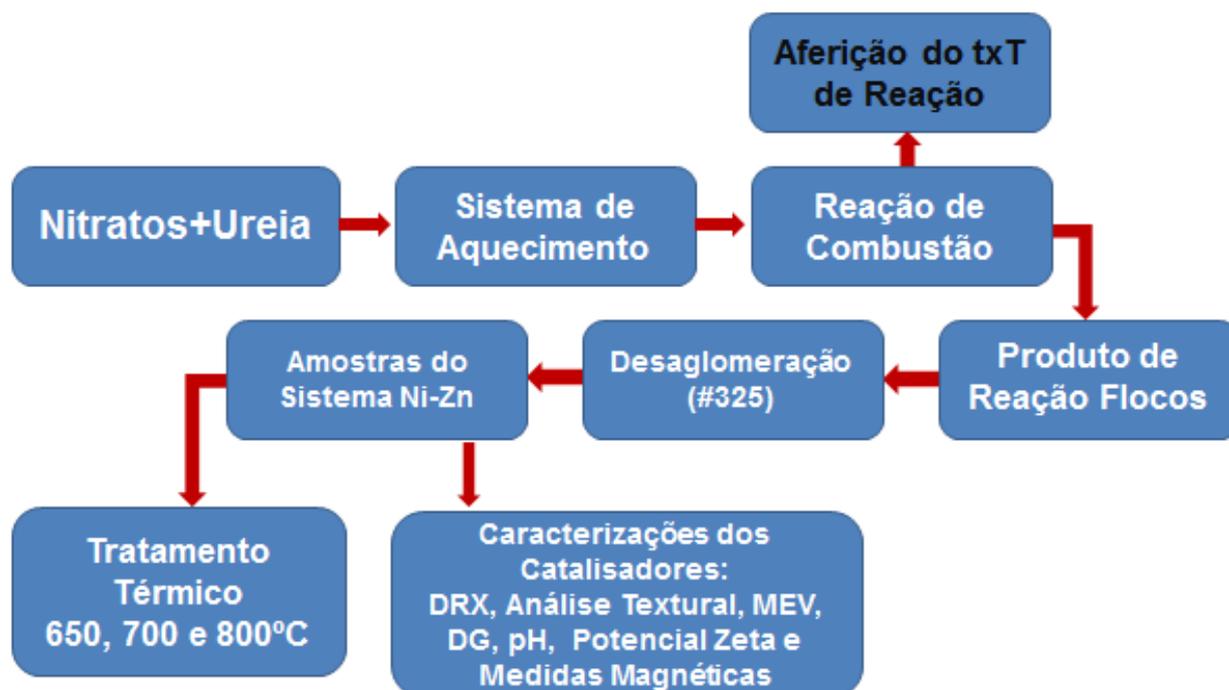


Figura 9 - Fluxograma da metodologia para síntese do catalisador.

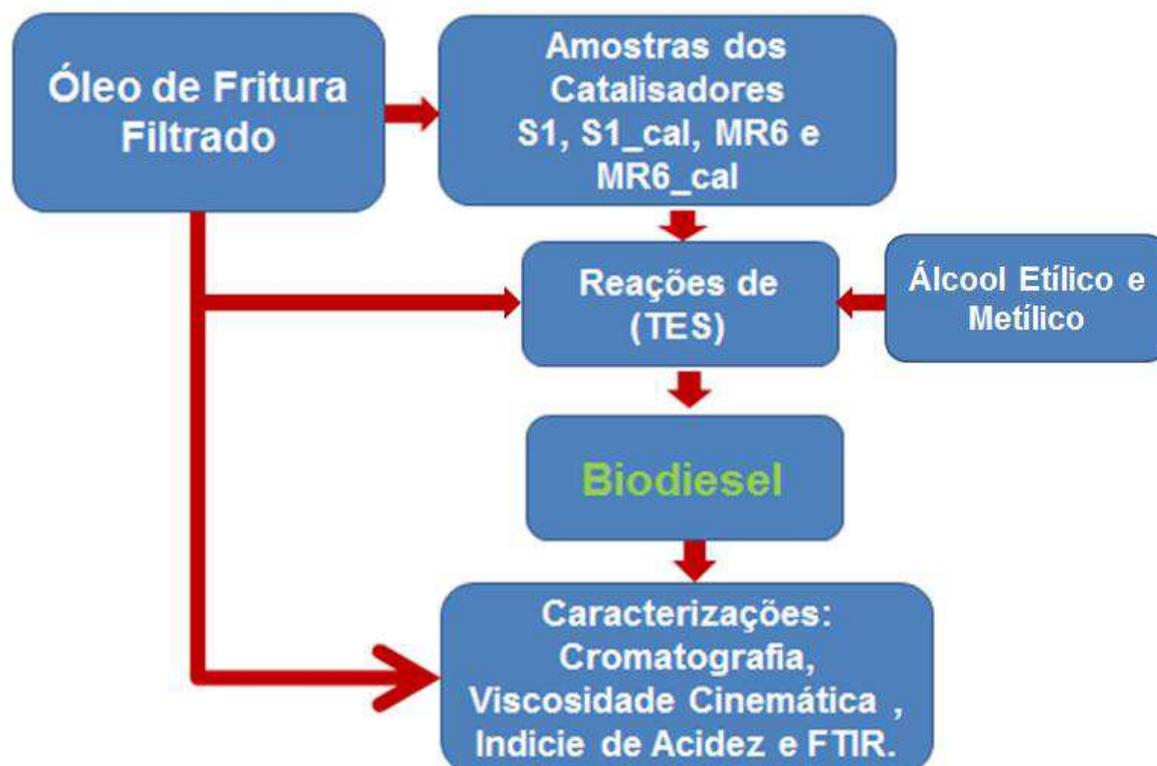


Figura 10 - Fluxograma da metodologia para testes catalíticos..

3.2 Caracterizações dos Catalisadores

3.2.1 Aferição do Tempo e Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*, usando uma média de seis reações. Para tal procedimento fez-se uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 $\pm 2^{\circ}\text{C}$), O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi medida 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperaturas no intervalo de 250°C a 1700°C , e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão.

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Os catalisadores obtidos da reação de combustão e suas misturas MR6 e MR6_cal, com a finalidade de avaliar a formação da fase de interesse $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, as amostras foram analisadas por: difração de raios X (DRX), 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.

3.2.2.1 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 catalisadores MR6 e MR6_cal800/30. 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:

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

Sendo:

S = fator de escala;

K = os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg;
 Lk contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
 ρ a função perfil da reflexão;
 PK a função orientação preferencial;
 A o fator de absorção;
 Sr o fator de rugosidade da superfície;
 E o fator de extinção;
 FK 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 $w_i = 1/I_{\text{obs}}$.

3.2.3 Densidade Experimental por Pícnometria a Hélio (DE)

As análises das densidades das amostras dos catalisadores MR6 e MR6_cal 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 a uma temperatura de 110 °C por 24 horas, com a finalidade de se retirar a umidade 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 em triplicatas para uma maior exatidão dos resultados no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMa/UFCG.

3.2.4 *Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)*

A determinação da área superficial das amostras foram realizadas pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200 do laboratório da UAEMa/UFCG. As condições de preparação de amostra, procedeu com um pré-tratamento térmico em forno EDG a 300 °C por 3 horas, seguido de uma degasagem por 3 horas.

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 considerados esféricos e sem rugosidade.

O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas).

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras de ferritas resultantes da reação de combustão convencional e a amostra tratada termicamente foram analisadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500. As amostras preparadas a partir de uma dispersão dos pós em acetona e posterior recobrimento da superfície com material metálico condutor, neste caso ouro. Estes ensaios foram realizados no laboratório de caracterização de materiais LCM da UAEMa-UFCG.

3.2.6 Distribuição Granulométrica (DG)

Com a finalidade de se analisar a distribuição do tamanho de partículas das amostras em estudo, foi utilizado a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para determinar o tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que dependendo das propriedades físicas das amostras, possui uma faixa dinâmica de medição de 0,3 nm a 8000 nm. Ressaltando que o limite inferior é influenciado pela concentração, pela intensidade de dispersante de luz da amostra e pela presença de partículas grandes e indesejadas. Já o limite superior é influenciado pela densidade da amostra, pois a técnica de dispersão de luz dinâmica é modelada de acordo com todos os movimentos Brownianos, e não pelo assentamento gravitacional. O 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. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/UFCG.

3.2.7 Medidas de Potencial Zeta

Para medir o potencial zeta das amostras, a análise foi realizada da seguinte forma: colocou-se 10 mL de água deionizada ou destilada com pH neutro em um becker de 20 mL e adicionou-se cerca de 0,004 g da amostra a ser analisada, agitando por 5 minutos. Depois coletou-se 0,5 mL e colocou-se em uma célula eletrodo para ser feita a leitura do potencial zeta. O pH foi medido com o restante da solução que ficou no becker, tendo assim um único resultado de potencial zeta e uma única medição de pH para cada amostra em análise.

O equipamento utilizado para a medição de potencial zeta é o mesmo utilizado para a medição de distribuição granulométrica, o analisador de nanopartículas HORIBA SZ-100. Esse analisador pode ser utilizado para monitorar o efeito da adição do defloculante ou sais (dependendo do tipo de amostra a ser analisada), proporcionando assim encontrar uma região onde a partícula se encontre totalmente estável (evitando agregação ou sedimentação das partículas na emulsão), o que geralmente ocorre abaixo de -30 mV ou acima de +30 mV. Esse ensaio foi realizado no LabSMaC da UAEMA/UFCG.

3.2.8 Avaliação do Caráter Ácido/Básico

Foram feitos testes para observar a variação de pH que poderia ocorrer nas amostras dispersas em solução e agitadas por meio de agitação mecânica, em meio ácido e básico utilizando o procedimento descrito por Corro (2017). Para isso, foram feitas adições de 2 g de cada catalisador a 40 mL de solução 0,05 M de padrão de CH_3COOH (ácido acético) e de solução 0,05 M de NaOH (hidróxido de sódio). Um pHmetro de bancada digital – ultra – portátil da marca HOMIS ref. H004-030 operando na faixa de 0 a 14, foi utilizado para medir a variação de pH durante 90 minutos com leitura do pH a cada 6 minutos. Posteriormente de posse dos dados foi

plotado um gráfico pH x tempo, para análise do caráter ácido e básico pelo processo de dessorção/adsorção de íons na superfície do catalisador.

3.2.9 Medidas Magnéticas

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

3.3 Testes Catalíticos

3.3.1 Materiais e Métodos

Para os testes catalíticos na reação de TES foi utilizado óleo de fritura residual é proveniente de uso comercial da pastelaria Pastel da Liberdade, localizada na cidade de Campina Grande – PB. O óleo de fritura foi previamente filtrado em papel filtro ($\Phi 15,00' \pm 0,15$ cm) a fim de retirar materiais em suspensão. Os álcoois utilizados foram: álcool metílico (CH_3OH), marca Dinâmica, pureza 99,8%; álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) marca Dinâmica, pureza 99,5%.

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato 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,

resistência elétrica externa e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme ilustra a Figura 11.

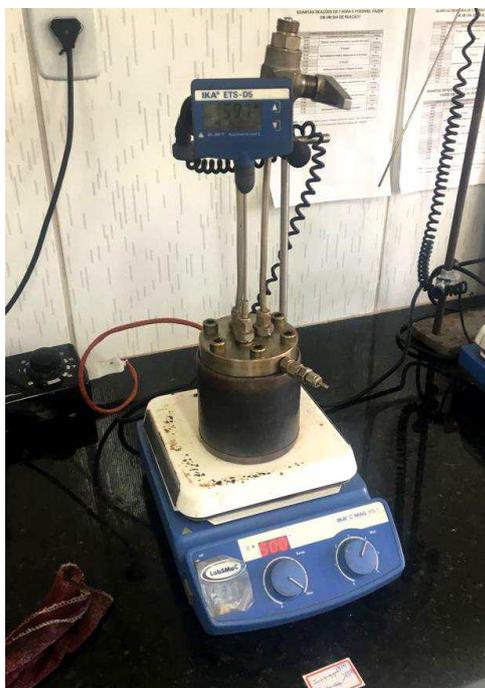


Figura 11 - Imagem do reator de aço inox e sistema de aquecimento / agitação magnética para produção biodiesel.

Os produtos obtidos nas reações de TES passaram por um processo de secagem em estufa a 110°C com agitações manuais e intervaladas de 10 minutos entre si, totalizando um tempo total de processo/secagem de 60 minutos. Foram calculados os rendimentos mássicos em biodiesel, tomando como base a quantidade de óleo fritura utilizados no início da reação e a massa do biodiesel ao final da reação e posteriormente analisados por cromatografia a gás quanto ao percentual de conversão em éster etílico/metílico e também quanto sua composição glicéridica.

Vale salientar que os testes catalíticos foram realizados em triplicata de forma a se obter maior exatidão dos mesmos e utilizando o estudo estatístico através de três etapas de planejamento experimental interligados, que se encontram expressos nos tópicos a seguir. Os dados experimentais foram processados empregando-se o programa Statistic 7.0 (Statistica for windows 7.0, Statsoft, USA), para todos os planejamentos experimentais e análise de dados expostos neste trabalho de dissertação.

3.3.2 Planejamento experimental 2² - 1^a Etapa

Foi traçado um planejamento experimental 2², no intuito de testar o catalisador S1 (a primeira batelada de sínteses deste processo de obtenção) e o mesmo catalisador tratado termicamente (S1_cal800/30) nas mesmas condições da mistura MR6. As condições das reações de TES do óleo de fritura em presença dos catalisadores estão descritas na Tabela 2. Nesta etapa variou-se o tipo de catalisador e a rota alcoólica. Este planejamento visa mostrar a reprodutibilidade do material assim como reprodução de suas características catalíticas correlacionando com a mistura de todas as sínteses e a mistura tratada termicamente nas mesmas condições.

Tabela 2: Planejamento Experimental 2² para etapa I.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Catalisador	S1	S1_cal800/30
Rota alcoólica	Metanol (MET)	Etanol (ET)

Este planejamento permitiu a obtenção de 4 experimentos preparados através das 4 condições de experimentos que se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Experimentos para o planejamento 2² etapa I.

EXP	Catalisador	Rota alcoólica
1	-1 (S1)	-1 (MET)
2	+1 (S1_cal/30)	-1 (MET)
3	-1 (S1)	+1 (ET)
4	+1 (S1_cal/30)	+1 (ET)

Nesta etapa, foram mantidas fixas as seguintes condições reacionais: 2% em massa de catalisador, tempo reacional 1h, temperatura de 180 °C, razão molar álcool/óleo: 1/12 e massa de óleo de fritura 20 g.

3.3.3 Planejamento experimental 2^3 -2ª Etapa

Um planejamento fatorial 2^3 , o qual está descrito na Tabela 4 foi realizado para avaliar o desempenho catalítico do catalisador MR6, este proveniente da mistura de todas as sínteses realizadas no processo. Os fatores e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Planejamento Experimental: 2^3 para etapa II.

Variáveis	Níveis	
Catalisador (%)	-1 3	+1 5
Tempo (h)	1	2
Temperatura (°C)	140	180

Este planejamento permitiu a obtenção de 8 experimentos preparados através das 8 condições reacionais que se encontram na Tabela 5.

Tabela 5: Experimentos para o planejamento 2^3 etapa II.

EXP	Catalisador (%)	Tempo	Temperatura
1	-1 (3%)	-1 (1h)	-1 (140°C)
2	1 (5%)	-1 (1h)	-1 (140°C)
3	-1 (3%)	1 (2h)	-1 (140°C)
4	1 (5%)	1 (2h)	-1 (140°C)
5	-1 (3%)	-1 (1h)	1 (180°C)
6	1 (5%)	-1 (1h)	1 (180°C)
7	-1 (3%)	1 (2h)	1 (180°C)
8	1 (5%)	1 (2h)	1 (180°C)

Nesta etapa, foram mantidas fixas as seguintes condições reacionais: rota alcoólica (etílica), tipo de catalisador (MR6), razão molar álcool/óleo: 1/15 e massa de óleo de fritura 30 g.

3.3.4 Planejamento experimental 2^2 - 3ª Etapa

O planejamento 2^2 foi realizado, com intuito de maximizar a atividade catalítica dos catalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. Nesta etapa, utilizou-se 30 gramas

do óleo de fritura, os catalisadores MR6 e MR6_cal e as duas rotas alcoólicas (Etílica e Metílica).

Tabela 6: Planejamento Experimental 2² para etapa III.

Variáveis	Níveis	
Catalisador	-1	+1
Rota alcoólica	MR6 Metílico (MET)	MR6_Cal Etílico (ET)

Este planejamento permitiu a obtenção de 4 experimentos preparados através das 4 condições reacionais que se encontram na Tabela 7.

Tabela 7: Experimentos para o planejamento 2² etapa III.

EXP	Catalisador	Rota alcoólica
1	-1 (MR6)	-1 (ET)
2	+1 (MR6_Cal)	-1 (ET)
3	-1 (MR6)	+1 (MET)
4	+1 (MR6_Cal)	+1 (MET)

Nesta etapa, foram mantidas fixas as seguintes condições reacionais: 3% em massa de catalisador, tempo reacional 1h, temperatura de 200 °C, razão molar álcool/óleo: 1/15 e massa de óleo de fritura 30 g.

3.3.5 Caracterização do óleo de fritura e do biodiesel

As análises quanto ao teor de ésteres formados no produto reacional, 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" (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). 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.

O preparo das amostras para cromatografia consistiu-se 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 μ L da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O cromatógrafo pertence ao LabSMaC / UFCG.

O óleo de partida devidamente filtrado e em seguida foi caracterizado juntamente ao produto dos testes catalíticos quando ao índice de acidez, viscosidade cinemática e FTIR. O índice de acidez foi realizado por meio titulométrico de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63), viscosidade cinemática a 40°C de acordo com a norma ASTM D445 (Os procedimentos para esses ensaios encontram-se em ANEXO A), a análise de espectroscopia do óleo de fritura foi realizada por (FTIR) usando um espectrômetro modelo 400 FT-IR/FTNIR da marca Bruker, entre 4000 e 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação

A Figura 12 ilustra imagens do processo de síntese de reação de combustão para a reação S4, escolhida aleatoriamente. As imagens obtidas durante as reações de combustão foram realizadas para promover a observação das características gerais do comportamento reacional.

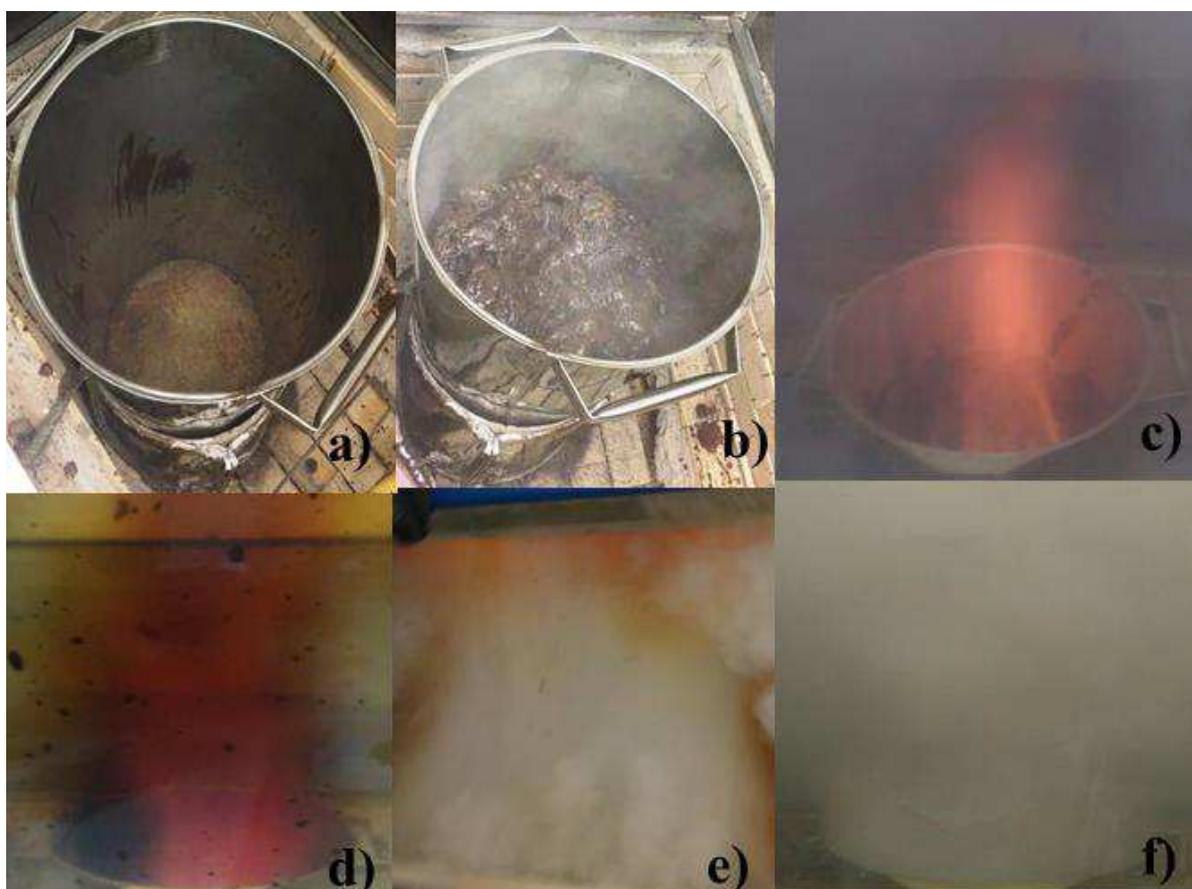


Figura 12 - Imagens da reação de combustão da amostra S4. A, e B Ilustram o estágio inicial da síntese, assim como C, D, E e F evidenciam a fase final do processo de obtenção do catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

O processo reacional ilustrado na Figura 12 transcorreu basicamente nas seguintes etapas: a) início da reação, onde ocorre evaporação da umidade, seguida da liquefação dos reagentes, havendo pouca liberação de fumaça; (b) aumento de viscosidade, iniciando a formação do “cogumelo” com um desprendimento de gás excessivo, seguido do (c) e (d) processo de ignição da combustão dos reagentes

onde ocorre a formação de chama alaranjada em meio à contínua liberação de gases e (e) consequente explosão com desprendimento de flocos do produto reacional, finalizando a reação com a redução ou eliminação dos gases (f).

As imagens revelam que a liberação de gases ocorre logo após a fase inicial do processo de liquefação dos reagentes, seguindo até a ignição de combustão, onde as quantidades de gases liberados se excedem. Em geral, houve pouca visualização da formação de chama durante as reações, em consequência da grande quantidade de gases liberados, que em alguns casos, impossibilitaram até a observação de fenômenos comuns da reação de combustão, tais como: formação de “cogumelo” da massa reacional, explosão do “cogumelo” formado, uniformidade da queima do “cogumelo” após explosão da combustão e a presença e intensidade da chama de combustão.

As ilustrações 12c, 12d e 12e, evidenciam a ignição e finalização da chama nas reações, que em geral apresentaram aspecto “alaranjado”, tais como as considerações abordadas e respaldadas 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. Tal observação é condizente com o fato da amostra apresentar a maior quantidade de energia térmica desprendida e maior presença do ferro em sua composição.

A grande quantidade de gases liberados observados nesse trabalho, possivelmente ocorreu devido à redução da potência do reator de 4000 W para 2000 W e ao aumento significativo da velocidade de exaustão em consequência do uso de exaustor diferenciado com potencial industrial de velocidade de exaustão, que pode ser responsável por provocar esse comportamento reacional diferenciado ao estudo de (Dantas *et al.*, 2015; Dantas *et al.*, 2016; Dantas *et al.*, 2017; Mapossa *et al.*, 2017), os quais a obtenção da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, serviram como parâmetro inicial de reprodutibilidade.

Na Figura 13 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo para as 6 reações de combustão realizadas para o catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

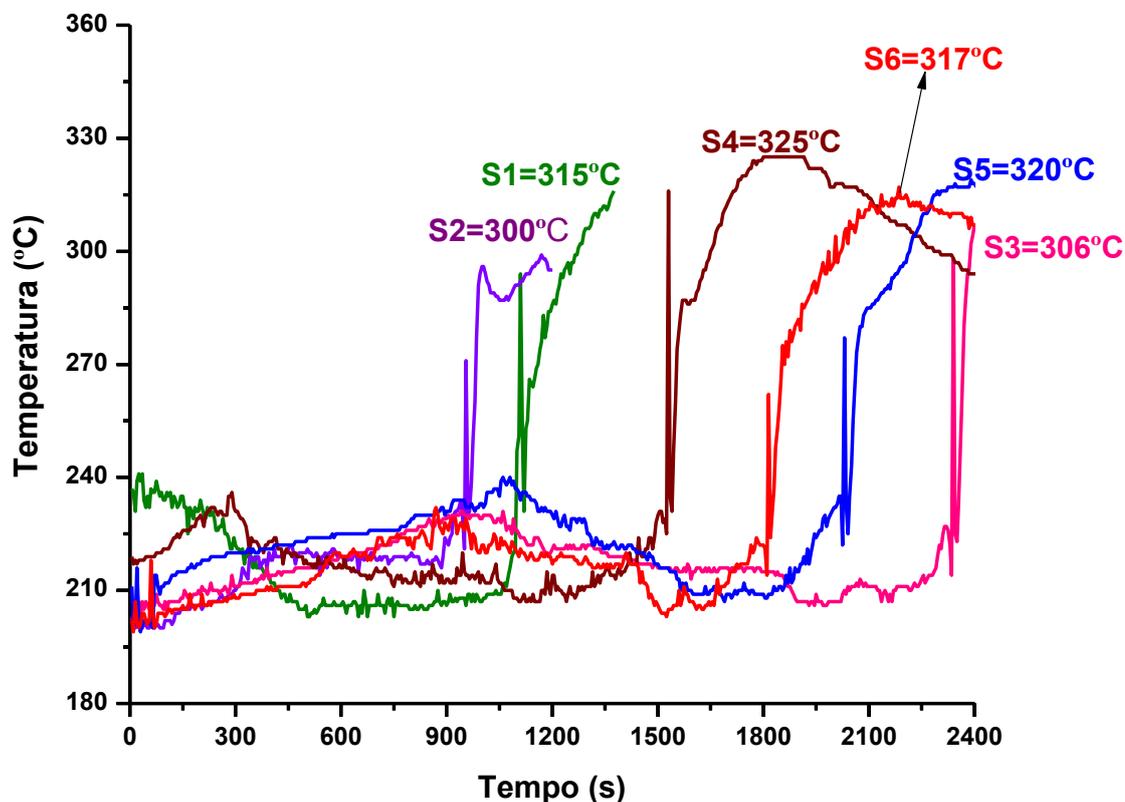


Figura 13 - Perfil de temperatura em função do tempo de reação atingida, durante as sínteses de reação por combustão para o catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

De maneira geral, mediante a Figura 13, observa-se que as variações da temperatura em função do tempo das reações de combustão oscilam em função das condições diárias no momento da síntese. Entretanto, pode-se também observar que os perfis das curvas das reações foram semelhantes entre si, porém com tempo total de reação e temperaturas máxima de combustão diferente. Em todas as sínteses, foi observado um comportamento típico da combustão, ou seja, inicialmente apresentarem oscilações nas suas respectivas temperaturas, até atingir a temperatura de ignição, a partir das quais se observa um evento brusco de elevação de temperatura até alcançar a temperatura máxima de combustão e um posterior decaimento das temperaturas em decorrência do resfriamento do sistema de combustão.

Detalhadamente, observa-se que entre as reações executadas, S1 exibiu uma temperatura máxima de combustão de aproximadamente 315°C, enquanto que a S2 exibe uma temperatura de aproximadamente 300°C, S3 exibe uma temperatura de 306°C, já as S4 e S5 atingiram uma temperatura máxima de combustão que ficou em torno de 320°C até 325°C, no entanto pode-se destacar como maior temperatura atingida na síntese S4, aferida em 325 °C, sendo a maior temperatura de combustão dentre as 6 bateladas obtidas para o catalisador em estudo sendo.

Portanto, os resultados obtidos com as aferições do tempo e da temperatura durante as sínteses, comprovam a eficiência do processo da reação de combustão para obtenção do catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_3$, de forma rápida, simples, pois, as temperaturas alcançadas durante as sínteses foram próximas entre si, indicando a eficácia da reprodutibilidade das reações por combustão em bateladas de produto, em grande escala do presente catalisador.

Na Tabela 8, estão descritos os parâmetros: tempo total reacional, temperatura de combustão e rendimento do produto final obtido nas seis bateladas. No que diz respeito ao tempo total das sínteses, é possível perceber que em média as reações de combustão ocorreram em 2130 ± 410 segundos, (cerca de 35 minutos) apresentando uma média de temperatura máxima de combustão $315 \pm 8,4$ °C.

Tabela 8: Parâmetros de tempo e temperatura de combustão e os rendimentos das reações.

Reação	Tempo total reacional (s)	Temperatura Máx de combustão (°C)	Rendimento mássico (g)	Rendimento (%)
S1	1740	315	167,7	83,9
S2	1380	300	172,5	86,3
S3	2700	306	146,3	73,1
S4	2040	325	159,0	79,5
S5	2580	320	155,3	77,7
S6	2340	317	194,2	97,1
MR6	2130 ± 410	315 ± 8,4	165,8 ± 15,7	82,9 ± 7,6
	Total do produto final = 995,0 g			

Conforme o observado, o processo de obtenção de ferritas Ni-Zn ocorreu em temperatura média de combustão de $315 \pm 8,4$ °C, valores que divergem ao que foi reportado por (Dantas *et al.*, 2015; Dantas *et al.*, 2016; Dantas *et al.*, 2017 e

Mapossa *et al.*, 2017), que aferiram em suas reações temperaturas de reação que variaram entre 600-700 °C, quando estudaram a obtenção de ferritas Ni-Zn por reação de combustão usando como recipiente cônico de aço inox com capacidade para obtenção de 10, 100 e 200 g de produto e utilizando fonte de aquecimento uma placa cerâmica.

O rendimento médio do produto reacional final obtido das seis bateladas foi $82,9 \pm 7,6$ %, o equivalente a $165,8 \pm 16,7$ g de catalisador obtido por batelada e a mistura M6R dos produtos reacionais possibilitou obter um total de 995,0 g. Diante desses dados, verificou-se que houve uma perda em média de $17,1 \pm 8,3$ % da massa do produto obtido em relação à massa que se esperava obter das seis bateladas de capacidade de produção de 200 g de ferrita por reação, o equivalente a 1.200 g.

Embora as reações tenham promovido um bom rendimento, houve uma perda singular do produto esperado, que é compreensível, diante das condições térmicas e da grande quantidade de gases liberados observadas nas reações que não foram favoráveis, pois além de provocarem explosões (consideradas de baixa intensidade de chama) durante a combustão que promoveram a expulsão do produto reacional para fora do recipiente de aço inox, não sendo possível coletar devido ao risco de contaminação com produtos de outras reações. A geração de menor calor de combustão, ou seja, a menor energia de reação exotérmica é justificável pela liberação excessiva de gases de combustão observada no interior do recipiente, que possivelmente atuaram como camada protetora impedindo a entrada de oxigênio atmosférico necessário a promover a energia na forma de calor de combustão.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 14, ilustra os difratogramas de raios X dos catalisadores $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ obtidos por reação de combustão.

Todas as fases cristalinas das amostras de catalisadores foram identificadas em comparativo utilizando como padrão para tal as fichas cristalográficas de

difração de raios-X do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS* do *International Center for Diffraction Data – ICDD* (Anexo B).

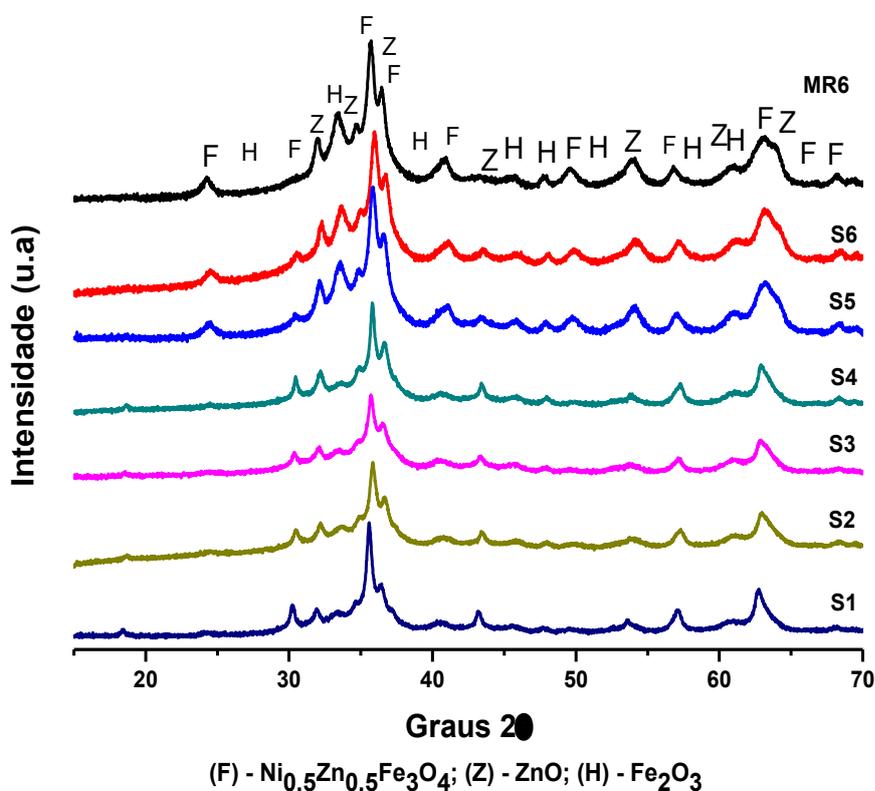


Figura 14 - Difratomogramas de raios X dos produtos reacionais das seis sínteses e a mistura das mesmas.

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 em $2\theta = 35,8^\circ$, conforme ficha cristalográfica JCPDS 52-0278 (Anexo B), para todas as reações realizadas. Todos os difratogramas evidenciaram picos bem definidos, e considerável largura basal para todas as reflexões, revelando que os materiais sintetizados são possui características simultâneas de um material cristalino e amorfo, polifásicos e com características nanoestruturais.

De acordo com os difratogramas, é possível observar que os produtos formados em todas as reações apresentam características similares de baixa cristalinidade e presença de fases semelhantes entre as 6 sínteses realizadas. A mistura (M6R) obtida dos produtos das reações manteve comportamento cristalino similar à amostra S1.

Pode-se observar que todas as amostras de catalisadores 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 B, não havendo, portanto uma variação significativa nas características estruturais das ferritas obtidas, indicando uma boa reprodutibilidade da reação.

Buscando obter um catalisador de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ monofásico, foi realizado um estudo do tratamento térmico, realizado mediante a calcinação do produto reacional MR6, em diferentes condições de temperatura de queima e com rampa de aquecimento/resfriamento $30^\circ\text{C}/\text{min}$. O patamar de tempo de queima utilizado de apenas 5 min, buscando identificar a condição ideal para eliminar as fases cristalinas secundárias e assim, promover a formação de um catalisador monofásico em tempo e temperatura de calcinação viável para a indústria.

A Figura 15 ilustra os difratogramas do produto da reação MR6 sem calcinação realizada em passo mais lento para eliminar possíveis ruídos e o produto da reação MR6 quando calcinada a 650, 700 e 800 $^\circ\text{C}$.

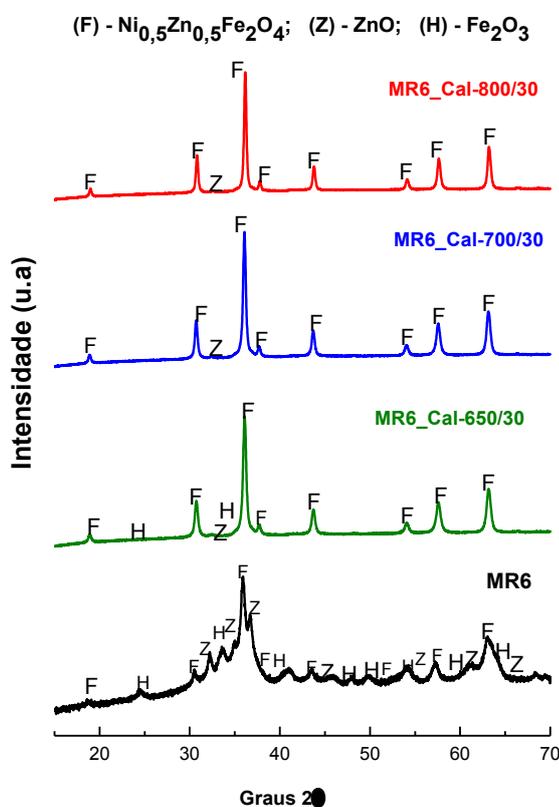


Figura 15 - Difratogramas de raios X das ferritas Ni-Zn reação MR6: sem calcinação e calcinada a 600, 650 e 700 $^\circ\text{C}$ com rampa de 30 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Mediante o estudo sobre o tratamento térmico aplicado, ficou evidente que a medida que a temperatura é aumentada ocorre certa diminuição das fases secundárias ZnO e Fe₂O₃ e uma cristalização apreciável da fase de interesse Ni-Zn, tornando o catalisador um material ainda polifásico, com possíveis picos discretos das fases secundárias mencionadas.

Dentre as condições de calcinação estudadas, foi possível observar que apenas a calcinação a 800 °C com rampa de 30 °C/min ocorre à diminuição das fases secundárias e presença da fase de interesse ferrita Ni-Zn, uma vez que objetiva-se neste estudo avaliar também a influência das fases secundárias no desempenho catalítico do catalisador.

Foi observado que a cada queima realizada para a amostra MR6 a 800 °C e rampa de 30 °C/min havia uma perda equivalente a aproximadamente 4,4 % em massa do produto polifásico, indicando, portanto que ao final do processo obtém-se aproximadamente 94,5 % do material desejado, ou seja, de ferrita (Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄).

Olhero *et al.*, (2012) sintetizou a ferrita Ni-Zn por co-precipitação e avaliou a evolução das fases cristalinas do sistema, verificando que a fase de interesse só se formou por cerca de 1200 °C depois de 1h de calcinação a uma taxa de 5 °C/min.

No estudo de Hajalilou *et al.*, (2015) que sintetizou um sistema Ni-Zn por moagem de alta energia, um processo bastante metódico e com um custo relativamente alto, onde as amostras aguardam um tempo estimado de 30 h para só assim serem submetidos a uma moagem de alta energia em uma atmosfera controlada de oxigênio por 2 horas, em que a fase de interesse foi obtida em 500 °C.

Considerando os métodos citados as temperaturas e as taxas de queima utilizadas e correlacionadas ao presente estudo, foi possível verificar que a temperatura 800 °C com rampa de 30 °C, com patamar de tempo de queima de 5 minutos, promoveu a obtenção de um material polifásico com redução significativa das fases segregadas, pois mesmo necessitando de calcinação pós síntese, o processo foi bastante simples e rápido, não agregando assim alto gasto energético nem elevados custos para obtenção do produto desejado, indicando a viabilidade industrial (Hajalilou *et al.*, 2015; Olhero *et al.*, (2012).

O tratamento térmico foi eficaz na obtenção de um material com maior grau de cristalinidade quando a temperatura de formação atinge valores em torno de 800 °C, promovendo assim, uma queima viável industrialmente, assim é possível

reafirmar a viabilidade industrial da reação de combustão ao processamento de materiais cerâmicos avançados, pois mesmo com a necessidade de um tratamento térmico posterior a síntese, este processo foi realizado em condições mais brandas de tempo e temperatura, além de promover a obtenção do produto em grande escala, dando ao produto maiores possibilidades de aplicação e menor custo benéfico.

Neste contexto, após estudos relacionados aos tratamentos térmicos realizados, ficou definido que a amostra MR6 e MR6_cal serão caracterizadas e testadas cataliticamente na TES do óleo de fritura.

A Figura 16 ilustra o difratograma da amostra MR6_cal com a devida indexação de sinais de fases presentes.

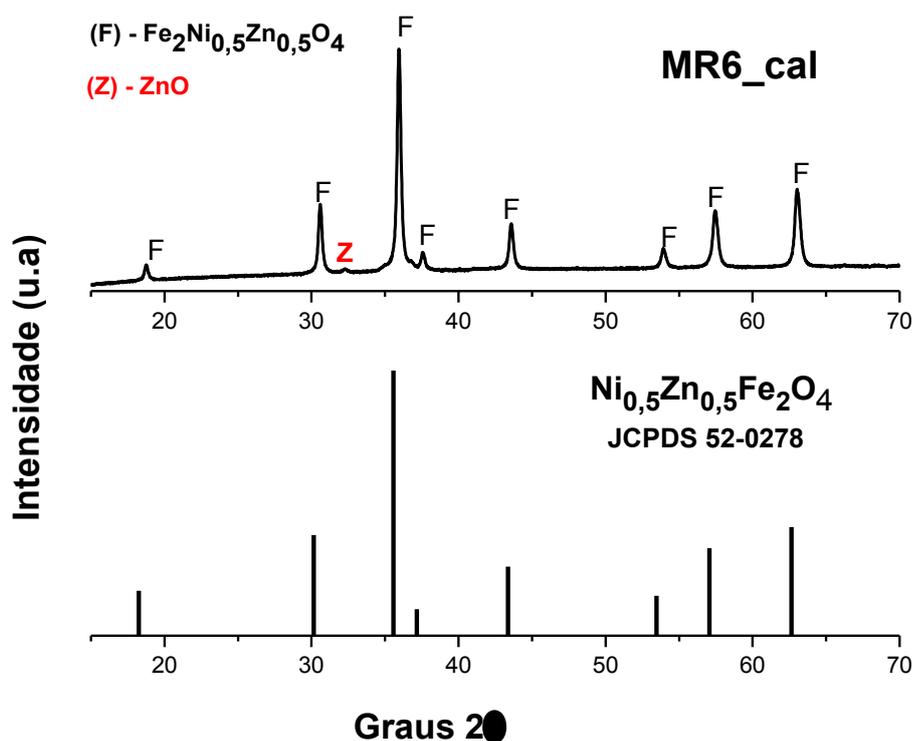


Figura 16 - Difratograma de raios-X da ferrita Ni-Zn MR6 calcinada a 800 °C com rampa de 30 °C/min patamar de 5 minutos.

Pelo difratograma, pode-se observar a formação da fase cristalina majoritária, através de um pico bem definido inerente a fase do espinélio inverso, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, identificado pela ficha JCPDS 52-0278, seguido de um discreto pico de fase secundária ZnO na altura de $2\theta = 31,7$ identificado pela ficha

cristalográfica padrão JCPDS 36-1451. Todas as amostras apresentaram picos de difração, indicando a característica nanométrica das partículas do material sintetizado.

Com base nos resultados obtidos, pode-se reafirmar que a calcinação pós reação por combustão foi eficiente na formação da estrutura cristalina Ni-Zn como fase majoritária.

O tamanho de cristalito e a cristalinidade para cada amostra estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Cristalinidade e tamanho de cristalito para as amostras MR6 e MR6_Cal.

Amostras	Cristalinidade Média (%)	Tamanho Médio de Cristalito (nm)
MR6	43	24
MR6_cal	50	32

Observa-se que o tamanho de cristalito e a cristalinidade aumentou discretamente com o efeito do tratamento térmico fornecido (amostra MR6_cal), em vistas que a temperatura de combustão da síntese foi relativamente baixa (cerca de 320 °C) quando comparadas a estudos de Dantas (2016), que sintetizou o mesmo catalisador Ni-Zn por reação de combustão, e sua temperatura máxima foi verificada em cerca de 752 °C, a qual refletiu diretamente nas características estruturais e morfológicas do material obtido das sínteses pois segundo o referido estudo a temperatura máximas atingidas no processo favorece a obtenção de um material com maior cristalinidade e tamanhos de cristalitos apreciavelmente proporcionais a esta cristalinidade, em seu trabalho foi verificado um tamanho de cristalito de 37 nm e uma cristalinidade de 56%, assim o presente estudo está em consonância já que as amostras apresentam valores aproximados.

De maneira geral, observou-se uma baixa variação nos tamanhos de cristalitos, que variaram apenas de 24 a 32 nm, indicando que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade, sugerindo que os catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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.

O processo de calcinação aplicado, possibilitou a formação do catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, com fase majoritária do espinélio inverso Ni-Zn e discretos traços de ZnO segregadas na superfície do catalisador, caracterizando assim um produto bifásico. A cristalinidade apreciável foi obtida apenas quando utilizado a temperatura de calcinação foi de 800 °C com rampa de aquecimento de 30 °C/min, um indicativo forte de que para que a reação de combustão seja eficiente na formação de um sistema monofásico, é essencial o fornecimento de intenso calor de maneira lenta associados a um sistema de exaustão com potencial industrial para fornecer condições de oxigênio adequadas ao meio reacional.

Contudo pode-se inferir que, o tipo de aquecimento e sistema de exaustão utilizado influencia diretamente na temperatura e tempo de combustão, que são parâmetros importantes na reação de combustão e que determinam na maioria das vezes as características estruturais e morfológicas finais do produto produzidos. Essa constatação foi também reportada por outros pesquisadores (Dantas *et al.*, 2017; Costa *et al.*, 2012; Mapossa 2016).

Numa análise mais detalhada, a Figura 16 ilustra o refinamento por Rietveld, realizada de cada catalisador 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.

Mediante os dados de refinamento, Figura 17 (a), foi possível observar que o catalisador MR6 apresentou como fase majoritária a hematita (Fe_2O_3), e picos característicos das fases segregadas de (ZnO) e de espinélio inverso (Ni-Zn-Fe).

Já o catalisador MR6_cal Figura 17 (b), apresentou picos característicos da fase majoritária do espinélio (ferrita Ni-Zn-Fe), e discretos picos característicos das fases segregadas de ZnO, comprovando os resultados reportados na análise de DRX.

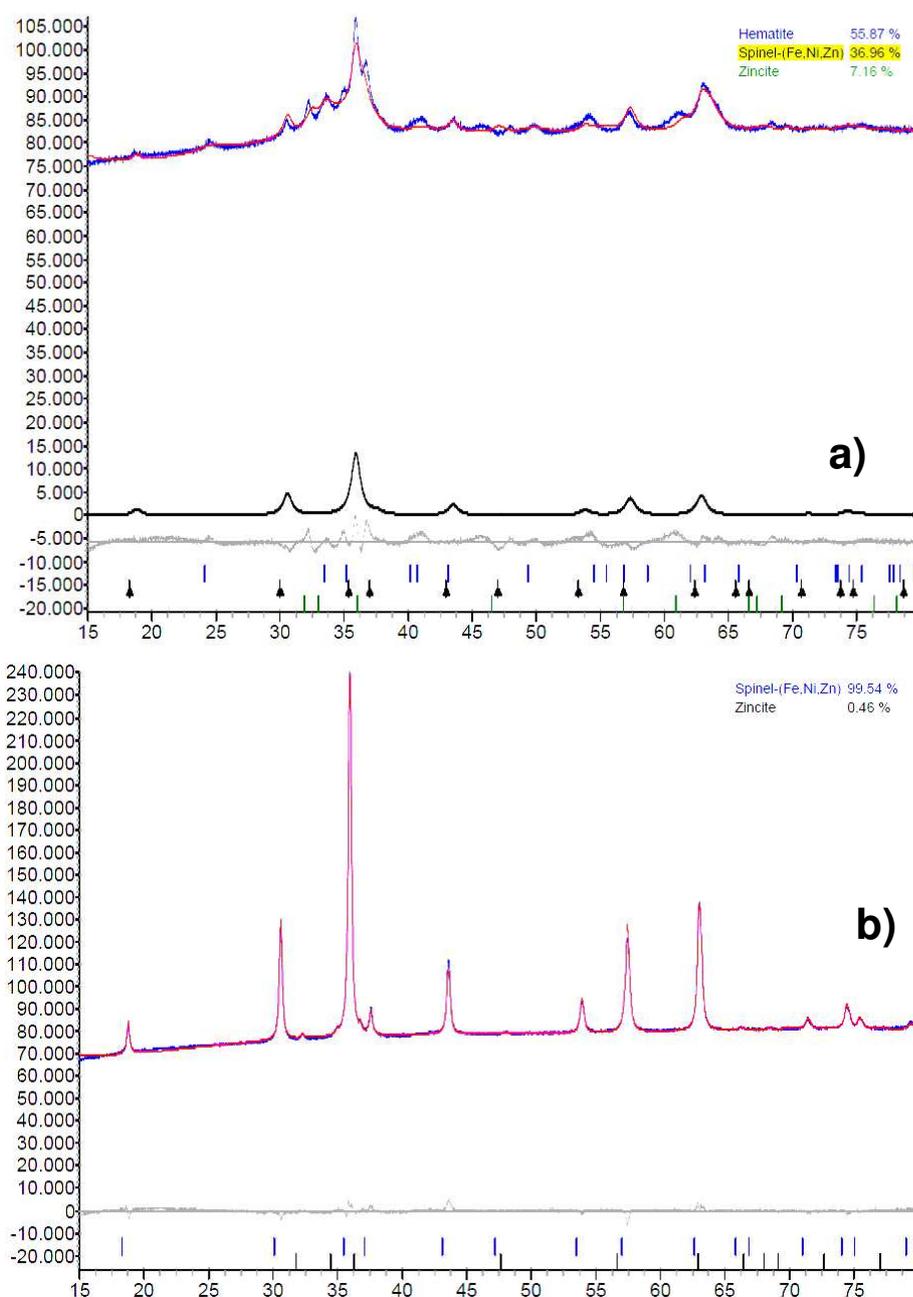


Figura 17 - Difractogramas de raios X dos catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: (a) MR6, (b) MR6_cal, obtidas por refinamento Rietveld.

Na Tabela 10 estão apresentados os parâmetros de rede e as quantidades percentuais das fases presentes, após refinamento por Rietveld, de cada fase reportada para os catalisadores MR6 e MR6_cal. De forma geral, observa-se que os parâmetros de rede calculados para a fase principal (Ni-Zn) dos catalisadores foram bem próximos do valor teórico de 8,3827 Å da ferrita Ni-Zn-Fe (JCPDS 52-0278).

Comparado os sistemas entre si, os valores dos parâmetros de rede apresentaram uma leve variação na segunda casa decimal, porém, mantendo a célula unitária com simetria cúbica.

Tabela 10: Quantificação de fases presentes nas amostras MR6 e MR6_cal, proveniente do Refinamento por Rietveld.

Amostras	Parâmetro de Rede (Å)	Sistema Cristalino	Percentual de Fases presentes (%)	R _{wp}	R _{exp}	GOF
MR6	a=5,09 e c=13,45 Referência*: a=5,02 e c=13,73	Fe ₂ O ₃ Romboédrica	55,87	0,99	0,35	2,87
	a=b=c=8,41 Referência*: a=b=c= 8,38	Ferrita (Ni-Zn) Cúbica	36,96			
	a=3,23 e c=5,42 Referência*: a=3,24 e c=5,20	ZnO Hexagonal	7,16			
MR6_cal	a=b=c=8,38 Referência*: a=b=c= 8,38	Ferrita (Ni-Zn) Cúbica	99,54	0,92	0,35	2,61
	a=3,24 e c=5,19 Referência*: a=3,24 e c=5,20	ZnO Hexagonal	0,45			

*Referência baseada nas fichas cristalográficas as quais constam no Anexo B.

Em relação a quantificação de fases, observa-se a presença da fase ferrita Ni-Zn em todas as amostras estudadas, porém em maior quantidade, apenas para a amostra que recebeu o tratamento térmico MR6_cal que chegou a valores de 99,54%, bem como das fases segregadas de ZnO 0,45%. Já o catalisador MR6 o qual apresenta como fase majoritária a hematita (Fe₂O₃), seguido de fases do

espinélio (Ni-Zn) 36,96% e fases segregadas de ZnO na quantidade de 7,16%. Observa-se que o catalisador MR6_cal apresentou um maior percentual da fase principal Ni-Zn, no qual esse comportamento pode ser justificado pelo tratamento térmico aplicado, o qual é possível reafirmar a viabilidade industrial e reprodução deste material nestas condições em grande escala.

Os parâmetros de rede para estrutura do espinélio não apresentou discrepância significativa entre as amostras, se aproximando nitidamente dos valores de referência.

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; Dantas 2016). Portanto, com base nos resultados obtidos do refinamento, pode-se considerar que foram obtidos resultados satisfatórios.

De posse dos dados da quantificação das fases obtidas pelo refinamento Ritveld, foi possível calcular a densidade real das amostras em estudo. Os cálculos se encontram no Apêndice A. considerando a soma das densidades individuais de cada fase cristalina dada pelo refinamento, para a amostra MR6 a densidade real foi de 5,3 g/cm³ e para a amostra MR6_cal 5,4 g/cm³.

4.3 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

A densidade 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 (no caso do

catalisador em estudo) 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 (Dantas, 2016).

Na Tabela 11 encontram-se descritos os valores da densidade real, densidade experimental identificada a partir do ensaio de picnometria de hélio, e a densidade relativa (relação entre a densidade real e experimental) para as amostras MR6 e MR6_cal.

Tabela 11: Densidade experimental, relativa e teórica para amostras MR6 e MR6_cal.

Amostras	Densidade Real a partir do refinamento* (g/cm³)	Densidade Experimental (g/cm³)	Densidade Relativa (%)
MR6	5,3	4,8 ± 0,1	90
MR6_cal	5,4	5,4 ± 0,2	100

* Densidade real, baseada em dados de refinamento por Rietveld.

Baseado nos dados da Tabela 11, foi possível verificar que o tratamento térmico aplicado, favoreceu a um leve aumento no valor da densidade experimental da amostra, enquanto que a amostra obtida direto das sínteses apresenta um valor de densidade inferior ao valor de densidade real, que é justificado em função da alta porosidade associada, e presenças de segundas fases presentes.

Densidade relativa ou gravidade específica é a razão entre a densidade (massa de uma unidade de volume) de uma substância e a densidade de um dado material de referência. A expressão "gravidade específica" geralmente significa uma densidade relativa com respeito à água. O termo densidade relativa é muitas vezes preferido no uso científico moderno.

Se a densidade relativa de uma substância é menor do que 1 então ela é menos densa do que a referência e se for superior a 1 então ela é mais densa do que a referência. Se a densidade relativa é exatamente igual a 1 então as

densidades são iguais, isto é, volumes iguais das duas substâncias têm a mesma massa.

Para amostra MR6_cal, percebe-se que a densidade relativa foi exatamente igual a uma unidade, evidenciando que o valor de densidade real e experimental são idênticos, e comprova por sua vez a exatidão da técnica de ensaio utilizada e diminuição significativa de erros.

Os valores de densidade relativa foram superiores a 70%. Este resultado mostra que para os dois catalisadores estudados houve uma boa densidade de compactação, justificado porque todas as amostras estudadas são compostos por partículas nanométricas e bem aglomeradas.

Estes aglomerados formados são do tipo mole constituídos por forças fracas de Van der Waals característicos de pós de ferritas preparados por reação de combustão (Dantas *et al.*, 2017; Mapossa, 2016). Tal comportamento pode ser comprovado no momento de moagem das amostras mediante o almofariz, onde as partículas eram facilmente desaglomeradas.

4.4 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

Na Figura 18 encontra-se ilustrado as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural das amostras dos catalisadores Ni-Zn, MR6 sem calcinação e a amostra calcinada MR6_cal.

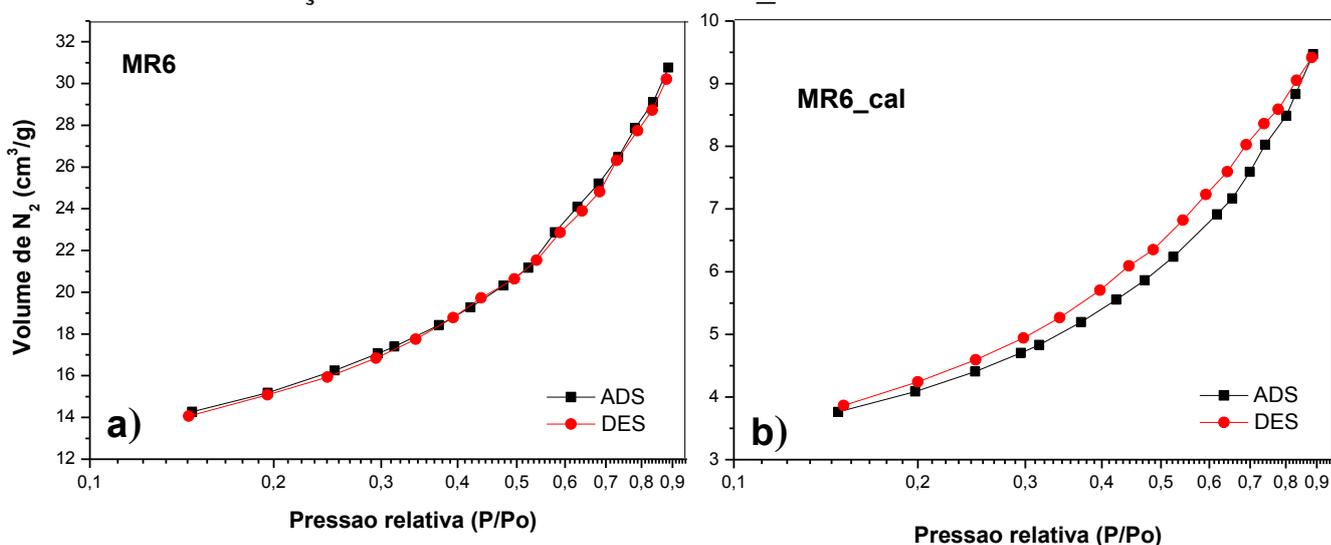


Figura 18 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) amostra MR6 e (b) amostra com tratamento térmico MR6_cal.

As isotermas da amostra MR6 (Figura 18a) apresenta um perfil de isoterma do tipo III, que caracteriza um processo de adsorção que ocorre em materiais não porosos ou macroporosos. Esta quando comparadas com a isoterma da amostra com tratamento térmico (Figura 18b), percebe-se o aumento de histerese que é característico de materiais mesoporosos (Alothman, 2012).

A histerese observada (Figura 18b) apresenta um perfil de loop do tipo H3, estando normalmente associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. Com base no trabalho de Alothman (2012), observou-se ainda que todas as isotermas apresentaram inflexão a uma pressão relativa (P/P_0) em aproximadamente $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, o que indica a presença de microporos na estrutura morfológica destes materiais.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p) e diâmetro de poro (D_p) para as amostras MR6 e MR6_cal. A maior área superficial específica foi obtida para a amostra MR6, obtida da mistura das 6 sínteses realizadas, sendo 28% maior que a área superficial da mistura calcinada.

Tabela 12: Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), diâmetro de poro (D_p) e tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Amostras	$S_{\text{BET}} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$V_p \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}\text{)}$	$D_p \text{ (nm)}$	Tc	$D_{\text{BET}} \text{ (nm)}$	D_{BET}/Tc
MR6	52,9	0,033	3,33	24	17	0,7
MR6_cal	14,8	0,011	3,37	32	75	2,3

Os valores de diâmetro de poro e os perfis das isotermas corroboram com indicativo de que as ferritas obtidas possuem características de superfície desordenadas com regiões não porosas e outras regiões que possuem mesoporos ou macroporosos com diversos tipos de formatos e tamanhos.

Os dados apresentados expressam que o maior valor médio de área superficial específica, de $52,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ foi obtido pela amostra MR6, e o menor valor de área superficial foi de $14,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ obtido pela amostra que recebeu o tratamento térmico MR6_cal. Conseqüentemente, os catalisadores MR6 e MR6_cal, apresentaram respectivamente, o menor (24 nm) e o maior (32 nm) valor de tamanho de cristalito.

Um aspecto interessante a ser verificado é redução significativa da área superficial para amostra que recebeu tratamento térmico que foi cerca de 28% em relação ao catalisador obtido direto das sínteses.

Além do mais, como as temperaturas máximas alcançadas durante as sínteses foram baixas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), isto favorece a obtenção de produtos com elevada área de superfície e possível de características nanométricas, 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 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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.

Como a catálise ocorre na superfície ativa do sólido, uma grande área superficial é essencial na obtenção de uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida por uma estrutura porosa; o sólido contém muitos poros de diâmetro pequeno e a superfície desses poros fornece a área necessária que pode resultar em uma alta velocidade de reação. A área de alguns materiais porosos é surpreendentemente grande. Para se ter uma ideia, a sílica-alumina um catalisador típico utilizado em craqueamento possui um volume de poros de $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$ e um raio médio de poro de 4 nm . A área superficial correspondente é de $300\text{ m}^2/\text{g}$ (Shah *et al.*, 2015).

Os resultados (Tabela 12) mostram ainda que a relação diâmetro médio de partícula / diâmetro médio de cristalito (D_{BET}/T_c), para amostra MR6 foi menor que uma unidade indicando possivelmente características de um monocristal, já a amostra MR6_cal o valor foi superior a uma unidade, o que indica possivelmente que a amostra é policristalina.

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.

De uma maneira geral, as amostras não apresentaram variações significativas de diâmetro de poro, estando esta característica superficial sugerindo a formação de materiais mesoporosos, de acordo com os valores estabelecidos pela IUPAC para diâmetro de poros em estruturas sólidas: diâmetro menor do que 2 nm , entre 2

nm e 50 nm, e superior a 50 nm são chamados de microporos, mesoporos e macroporos, respectivamente (Michot *et al.*, 2013; Alothman, 2012).

O processo de calcinação embora não tenha provocado redução significativa no diâmetro dos poros, provocou, no entanto, a redução do volume do poro em aproximadamente da metade da média observada para as ferritas não calcinadas.

O conhecimento das propriedades texturais dos catalisadores heterogêneos é fundamental para compreender o comportamento cinético destes e possíveis aplicações. A textura do catalisador refere-se a uma variedade de características físicas, e é definida como a geometria detalhada do espaço vazio nas partículas de catalisador. As propriedades texturais normalmente desejadas em um catalisador heterogêneo segundo Smith e Notheisz, 1999 são:

- Área superficial elevada;
- Elevada capacidade de adsorção;
- Propriedades de adsorção que variam desde altamente hidrofóbicas a hidrofílicas;
- Estrutura que possibilite a formação de sítios ácidos;
- Tamanho de canais e poros semelhantes à maioria das moléculas das matérias primas utilizadas na indústria.

A catálise heterogênea possui algumas vantagens em relação à catálise homogênea, dentre elas, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Porém, também possui algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, sejam na interface das partículas, ou dentro dos poros do catalisador. Mas, mesmo com algumas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria petroquímica (Ramos *et al.*, 2017).

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 19 e 20 estão ilustradas a caracterização morfológica das amostras de ferritas obtidas via reação de combustão MR6 e a amostra calcinada MR6_cal, respectivamente.

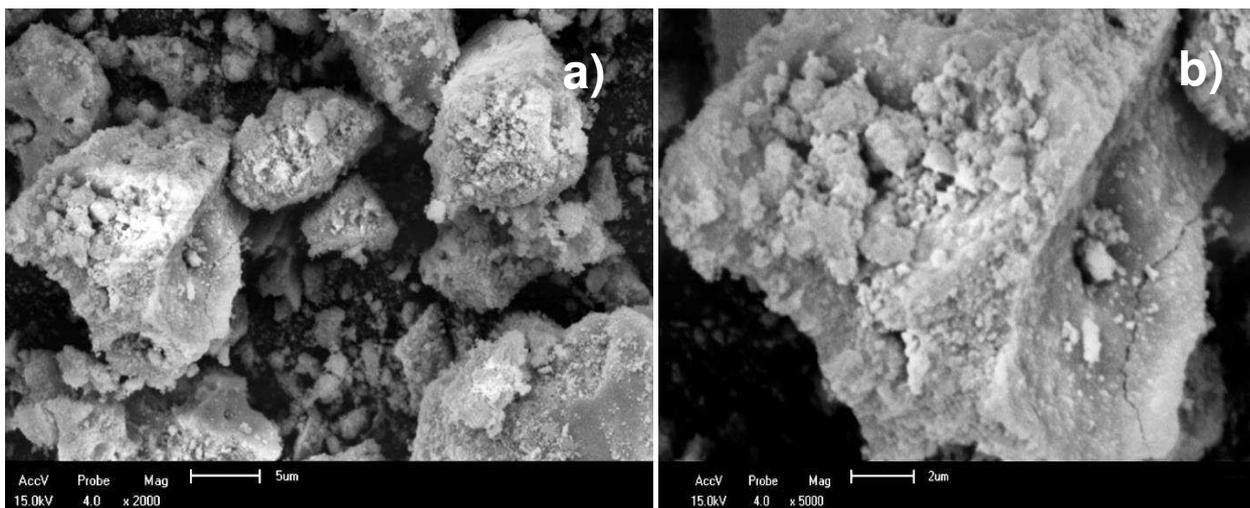


Figura 19 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra MR6: (a) 5 µm aumento de 2000x e (b) 5 µm, aumento de 5000x.

Na Figura 19, as micrografias ilustram aspecto de aglomerados irregulares frágeis, com uma elevada porosidade, advinda possivelmente do processo de síntese por combustão. A amostra apresentou vazios e poros nas amostras, o que pode ser atribuído à libertação de grandes quantidades de gás durante o processo de combustão. É possível inferir ainda que as partículas estão ligadas fracamente de forma interparticular com ligações secundárias do tipo Wandervalls.

Na Figura 18b, com o aumento da visualização (5000x) pode-se perceber a larga faixa de tamanho de aglomerados de partículas a qual a amostra pertence. Ambas micrografias sugerem uma superfície com certa rugosidade.

Mediante as Figuras 18 (a) e (b), ficou claro que estes aglomerados são formados por partículas pequenas (20-100nm) ligadas por forças fracas (ou seja, as partículas estão apenas em contato umas com as outras, sem observar pré-sinterização), sendo, portanto, facilmente desaglomerados.

Hu *et al.*, (2010) sintetizou ferritas Mn-Zn pelo método de auto combustão, e percebeu em seu aspecto morfológico elevada porosidade e uniformidade na distribuição dos aglomerados.

Anupama *et al.*, (2018) reportam em seu estudo que a porosidade verificada na morfologia das ferritas Ni-Zn sintetizadas por reação de combustão, é devido ao alto número de moles de gases que tentaram escapar do sistema como resultado são esperados mais vazios e poros. Em seu estudo semelhante a este, todas as suas composições, as partículas são altamente aglomeradas.

Na Figura 20 (a) e (b) estão ilustrados as micrografias de MEV para a amostra calcinada MR6_cal.

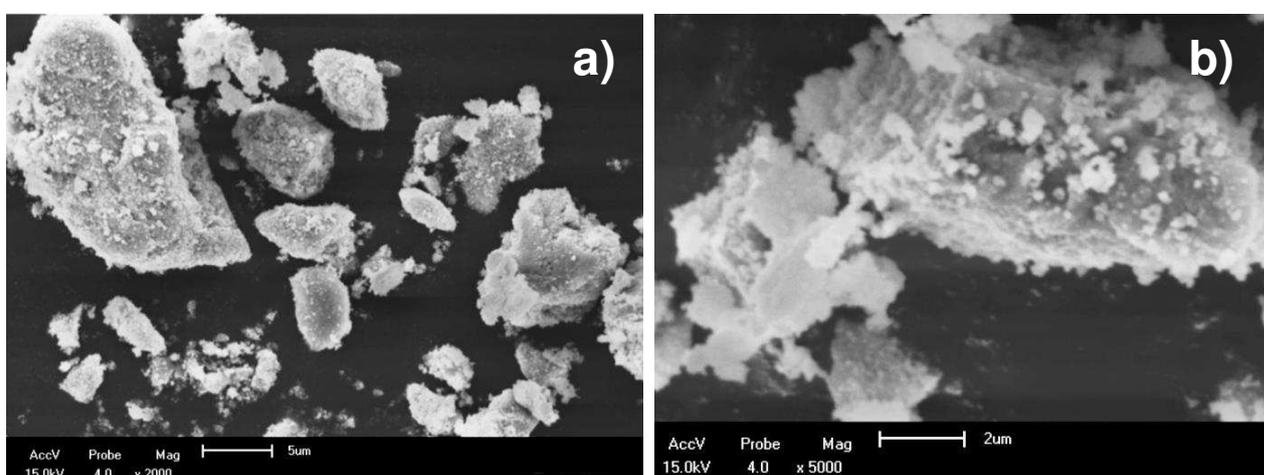


Figura 20 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra MR6_cal: (a) 5 µm aumento de 2000x e (b) 5 µm, aumento de 5000x.

Na Figura 19 (a) e (b) é notado que a porosidade sofre uma diminuição acentuada, favorecendo a formação de aglomerados maiores e uniformes e uma ligação interpartícula mais forte. Podemos perceber ainda que a rugosidade que antes era verificada na superfície das amostras de ferrita esta é diminuída em decorrência do tratamento térmico aplicado.

De uma forma geral, observa-se que as duas amostras se apresentam na forma de aglomerados irregulares e porosos, com distribuição larga de tamanho de partículas. O tratamento térmico favoreceu a difusão e conseqüentemente causou um crescimento nos aglomerados menores (com maior área de superfície). Isso favoreceu a uma maior uniformidade desses aglomerados, e de um modo geral uma

diminuição dos aglomerados como um todo, mas mantendo ainda uma distribuição larga de tamanho de partículas.

4.6 Análise Granulométrica (AG)

A distribuição de partículas das amostras com e sem calcinação, MR6_cal e MR6 encontram-se ilustradas na Figura 21. Em cada gráfico está expresso a curva acumulativa da faixa de distribuição dos aglomerados (curva em formato de “S” em azul) e o histograma de frequência da distribuição das populações de aglomerados com mesmo diâmetro (Primeira derivada da curva de distribuição)(histograma na cor preta). De forma geral, observar-se uma distribuição relativamente larga, exibindo um comportamento levemente simétrico e monomodal, cujos diâmetros medianos (50%) são de 41,91 e 39,58 nm, para as amostras MR6 e MR6_Cal respectivamente. Assim, ambos os catalisadores apresentaram curvas com praticamente a mesma largura, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

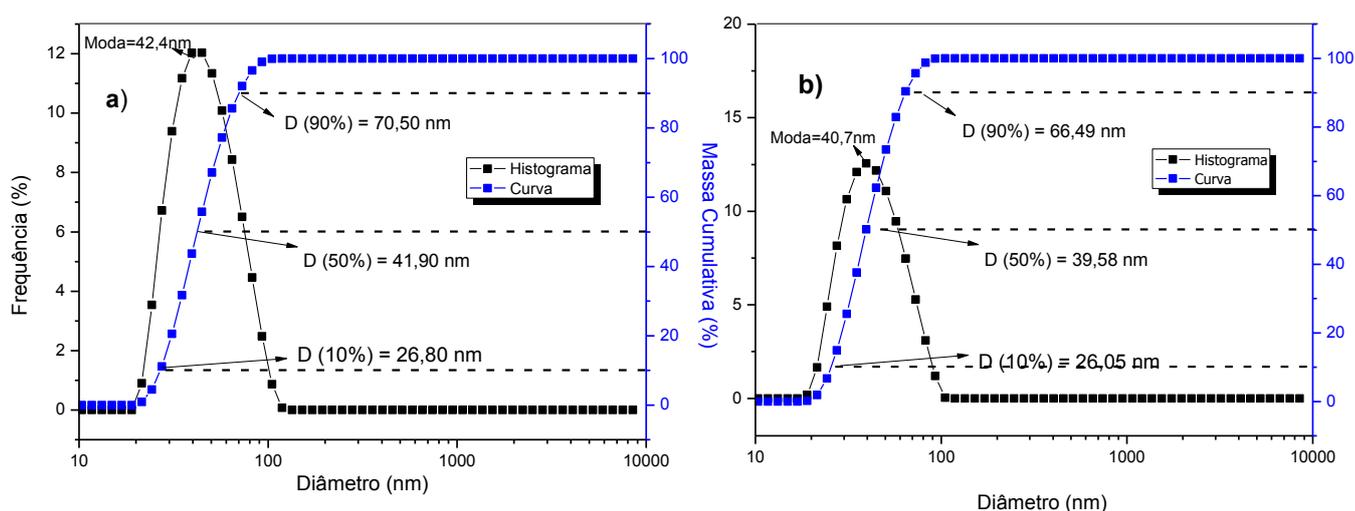


Figura 21 - Distribuição granulométrica dos catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) amostra MR6 e (b) amostra MR6_cal.

A amostra MR6 (Figura 20a), apresentou uma faixa de diâmetro de partícula, compreendida entre 20 e 100 nm, com diâmetro médio de 39,2 nm, enquanto que a

amostra calcinada a MR6_Cal (Figura 20b), apresentou uma faixa de diâmetro de partícula de 20 a 100 nm com tamanho médio de partícula 40,1 nm. 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 ambas amostras.

Os resultados das medidas de tendência central das amostras revelam que as amostras de uma forma geral, seguem uma tendência semelhante de diâmetro dos aglomerados, levando a inferir que o tratamento térmico fornecido não interferiu de forma significativa para uma alteração nestes aglomerados. Num contexto geral as amostras apresentaram aglomerados com morfologia refinada e reafirmando a larga distribuição dos tamanhos de partículas.

Os dados de análise granulométrica corroboram com o perfil de comportamento dos dados obtidos no ensaio de área de superfície (BET), onde a calcinação induziu a uma diminuição da área superficial e favoreceu ao crescimento do tamanho de cristalito calculado a partir do DRX e comprova o pressuposto que a síntese por combustão com as temperaturas propostas nesse trabalho, resulta em um material com características notáveis de um nanomaterial.

Analisando a totalidade dos dados de distribuição de aglomerados das amostras pode-se observar que todas apresentaram uma distribuição de aglomerados simétrica e monomodal, indicando amostras com a maior parte do número total de seus aglomerados, bem como uma granulometria mais fina entre si (valores <100 nm). Tal resultado pode ser associado às características de tamanho de partícula, menores diâmetros de partículas implicam necessariamente numa capacidade maior de aglomeração por forças eletrostáticas.

A Tabela 13 contém os valores das medidas de tendência central da distribuição de aglomerados das amostras.

Tabela 13: Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores.

Amostras	Moda (nm)	Média (nm)	Mediana (nm)
MR6	42,4	39,2	41,9
MR6_cal	40,7	40,1	39,6

Os dados de análise granulométrica corroboram com o perfil de comportamento dos dados obtidos no ensaio de área de superfície (BET) e das características superficiais observadas pelas microscopias MEV, onde a calcinação induziu a uma diminuição tanto da área superficial quanto dos aglomerados das partículas. De acordo com a análise de distribuição de partícula houve uma redução significativa no tamanho das partículas quando comparado o catalisador sem tratamento térmico, porém ainda se percebe uma distribuição larga de tamanho de partículas. Os dados de distribuição granulométrica deste trabalho, estão em consonância com a literatura quando estudam a mesma estequiometria para o catalisador Ni-Zn (Mapossa, 2016; Dantas 2016).

4.7 Avaliação do caráter ácido/básico e Potencial zeta.

4.7.1 Potencial zeta

O potencial zeta dá informações sobre as cargas elétricas na superfície do sólido, o que é uma característica que está relacionada com a variação da acidez no material devido à adsorção e dessorção de íons, como prótons. Neste ensaio para as amostras em estudo os resultados foram: para a amostra MR6 o valor foi aferido em -48,6 mV em pH aproximadamente 6,1, já para a amostra tratada termicamente (MR6_cal) o valor foi verificado em -51,9 mV em pH aproximadamente 5,7. De acordo com os dados, o potencial Zeta das ferritas apresentaram uma tendência de cargas superficiais negativas para o pH estudado.

O potencial desta superfície designado potencial zeta (ζ), pode ser afetado pelo pH ou força iônica do meio e a interação das partículas se dá pela magnitude do potencial (ζ), ou seja, quanto maior o potencial (ζ) (tanto negativo quanto positivo), maior a estabilização por carga do sistema (Mahmoudi *et al.*, 2011).

4.7.2 Avaliação do caráter ácido/básico dos catalisadores

Testes de avaliação do caráter ácido e básico foram feitos conforme metodologia proposta por Corro (2017), os resultados indicaram um maior caráter ácido para as amostras estudadas independente do tratamento térmico aplicado, conforme os gráficos ilustrados na Figura 22.

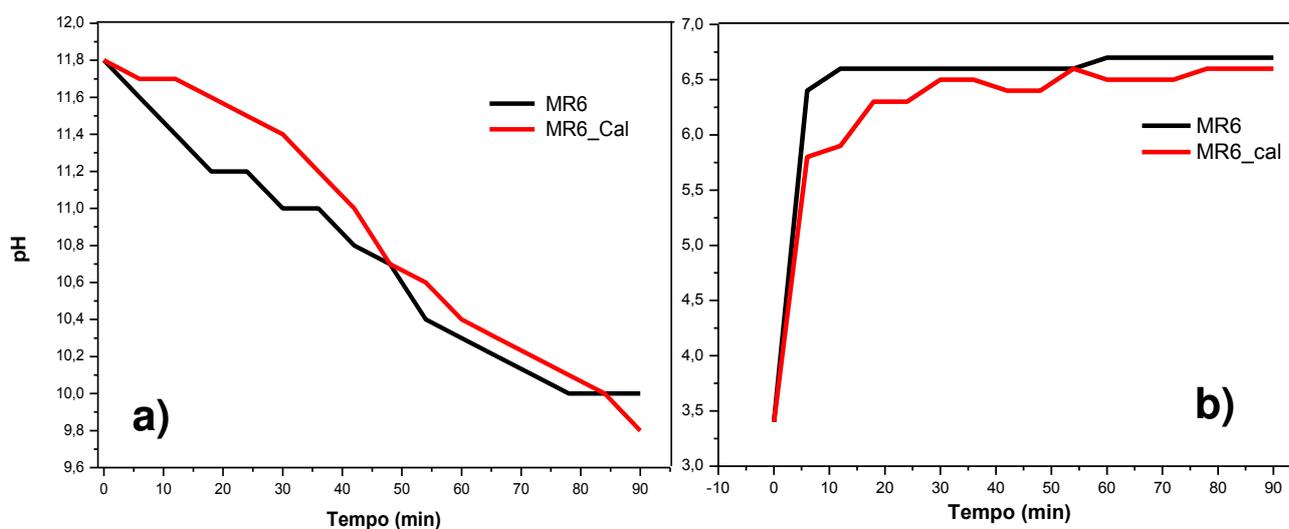


Figura 22 - Variação do pH em função do tempo para MR6 e MR6_cal em meio básico (a) e meio ácido (b).

Na Figura 22 a evolução do pH em função do tempo foi representada para os dois catalisadores preparados neste trabalho. Nesta figura, pode-se observar que em meio básico Figura 22 (a) onde é avaliado o caráter ácido, a estabilização de pH das amostras não são verificadas e é possível perceber um decaimento acentuado do pH durante todo experimento para ambas as amostras, no entanto para a amostra MR6 podemos perceber certa estabilização de pH quando este atinge um valor 10, o contrário ocorre para a amostra calcinada MR6_cal a qual continua decair o pH com o decorrer do tempo. Assim podemos indicar possivelmente um comportamento ácido para as duas amostras estudadas.

Em meio ácido, Figura 22 (b) onde o caráter básico é avaliado, é verificado um aumento significativo nos valores de pH para as duas amostras até os 20 primeiros minutos do experimento, após esse tempo ocorre certa estabilização dos valores de pH para os dois catalisadores quando estes atingem o valor de 6,8

confirmando assim a presença também de sítios básicos na superfície das amostras em estudo, porém indicando uma menor quantidade, uma vez que ocorre uma rápida estabilização do processo de adsorção/dessorção de íons no meio.

A caracterização das propriedades ácidas de catalisadores é essencial no levantamento dos padrões de atividade em reações que ocorrem via mecanismo ácido-base. Vale lembrar que um catalisador atua modificando o mecanismo de reação, diminuindo a energia de ativação da(s) etapa(s) lenta(s). A energia de ativação relaciona-se intrinsecamente com a acidez, basicidade e a estabilidade das espécies de transição intermediárias da reação, tratados pela termodinâmica. A taxa de velocidade da reação química (ou reatividade) é função da energia de ativação e também do modelo cinético escolhido (Moreno e Rajagopal, 2009).

Segundo Dantas *et al.*, (2017) a reatividade da superfície dos catalisadores é uma consequência direta de suas características intrínsecas, assim como seu método de síntese, além disso, a reatividade pode ser afetada por condições que são impostas a esses materiais ao prepará-los para uma determinada aplicação. Portanto, para uma melhor precisão da reatividade da superfície e validar os materiais como ativos para catálise, investigação por meio de métodos específicos são necessários, como a medição da área de superfície, estudar a forma e distribuição dos poros, e estudar o caráter ácido / base dos sítios presentes na superfície do catalisador. Em catálise, é sempre necessário determinar a real superfície ativa, geralmente constituída por um conjunto de átomos chamados sítios, que têm atividade catalítica e porque são acessíveis ao público reagentes.

Assim, no estudo de Dantas *et al.*, 2017, na investigação dos sítios ácidos por meio de TPD, foi realizado considerado que os sítios de adsorção de amônia (NH_3), para as amostras podem estar relacionados com a força de interação com os sítios ácidos, que são divididos em fraco, moderado e forte, de acordo com a dessorção e temperatura do evento NH_3 . Sítios de adsorção do tipo fraco são aqueles que ocorrem em uma faixa de temperatura de 100-200 °C, a temperatura tipo moderado são aqueles que ocorrem de 200 a 350 °C e os fortes aqueles que ocorrem de 350 a 500 °C. A partir dos resultados obtidos, verificou-se que as amostras apresentaram presença de sítios ácidos.

Diante dos resultados que confirmam a presença dos sítios ácidos nas NPM's do nanocatalisador no estudo de Dantas (2016), pode-se inferir que para os

catalisadores empregados neste estudo que possuem igual composição química, estrutura e morfologia, são também formados por sítios ácidos, como confirmado na análise de caráter ácido/básico a qual sugere ainda um comportamento anfótero (que se pode comportar como ácido ou como base (diz-se de substância ou íon); anfígneo, anfígeno, anfotérico) para as amostras analisadas.

4.8 Medidas Magnéticas

Na Figura 23 encontra-se apresentado a dependência da magnetização M (meu/g) em função do campo magnético aplicado H (G) para as amostras MR6 e MR6_cal, resultantes da síntese por reação de combustão e tratada termicamente respectivamente.

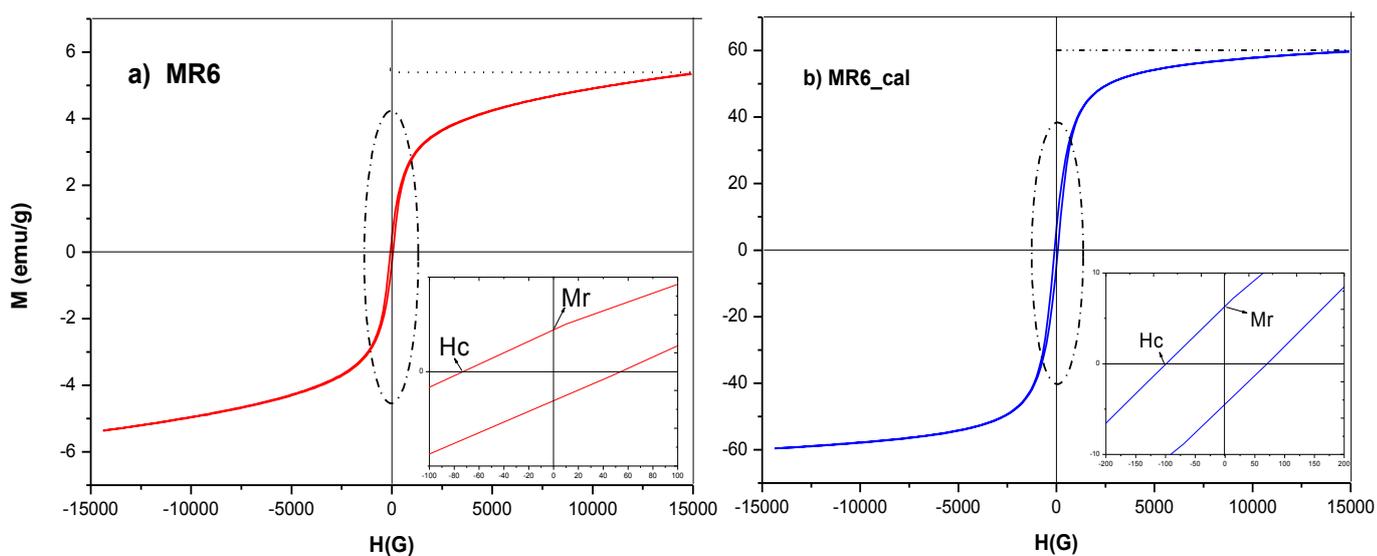


Figura 23 - Curvas de histerese $M \times H$ das amostras MR6 (a) e MR6_cal (b) e suas respectivas ampliações para determinação da M_r (magnetização remanescente) e do H_c (campo coercitivo).

Observando as curvas de histereses da Figura 22, pode-se verificar que as amostras de ferrita Ni-Zn reproduzidas apresentam curvas de histerese com características magnéticas de materiais magnéticos moles, devido aos valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c) pequenos (Tabela 14), porém diferentes de zero, mostrando assim, a formação completa do ciclo histerese magnética estreito.

A Tabela 14 reporta os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, (Ms); magnetização remanente, (Mr) e campo coercivo, (Hc)) determinados a partir das curvas de histerese M x H para amostras estudadas.

Tabela 14: Parâmetros de histerese com base na curva magnética para os catalisadores MR6 e MR6_cal.

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (G)
MR6	6,12	5,7	5,3
MR6_cal	59,4	6,0	0,06

As curvas ilustram a formação de histerese magnética com formato de S bem definido e bastante estreito, indicando comportamento ferrimagnético, característico de materiais magnéticos moles (magnetiza e desmagnetiza com facilidade).

Pode-se observar de modo geral, que as amostras apresentaram curvas de histerese bastante estreitas com baixos valores de magnetização remanente (Mr) e de campo coercivo (Hc). Esse comportamento é característico de um material magnético mole, ou seja, magnetos não permanentes. Pode-se ainda observar que a saturação de magnetização não foi observada para nenhuma das amostras em estudo.

Em relação aos parâmetros obtidos pelas curvas de histerese, a magnetização de saturação máxima foi de 6,12 emu/g para amostra MR6, já para a amostra que recebeu o tratamento térmico MR6_cal foi verificado uma magnetização de saturação máxima de 59,4 emu/g. O tratamento térmico aplicado, favoreceu um aumento considerável da magnetização de saturação cerca de 9 vezes maior quando se comparada a amostra obtida direto da síntese, fato este que pode ser explicado mediante análise de aglomerados, que exibiu uma granulometria fina (maior concentração de partículas >20 nm), e os dados de DRX o qual comprovam como fase majoritária a ferrita a qual é considerada um material ferrimagnético.

A baixa magnetização remanente (Mr), observada para a amostra MR6, pode ser justificada com o respaldo da literatura baseada no fato de que a amostra apresentou um percentual de fase majoritária (55 %) referente a fase cristalina

hematita (Fe_2O_3), a qual é classificada magneticamente como um material antiferrimagnético, assim coexistência das fases antiferromagnéticas e fracamente ferromagnéticas justifica a característica magnética observada (Bhowmik e Saravanan, 2010; Mishchenko *et al.*, 2018). Para a amostra que recebeu o tratamento térmico, já é consolidada sua característica magnética conforme já discutido e respaldado pela literatura.

As propriedades magnéticas de ferritas são sensivelmente dependentes da estrutura, da composição, dos defeitos, do tamanho dos cristalitos, tamanho de partículas, da tensão interna e da distribuição de cátions, assim como da forma de síntese destes materiais (Vieira *et al.*, 2016).

Resultados semelhantes são reportados na literatura, no que se reporta a amostra estudada que direto das sínteses, Diniz *et al.*, (2014) obteve o sistema Ni-Zn por energia de micro-ondas e percebeu em seu estudo que suas características magnéticas são de um material ferrimagnético; Hajalilou *et al.*, (2014) também obteve a ferrita Ni-Zn sintetizadas por moagem de alta energia, e percebeu que suas características magnéticas de histerese foram apresentadas em formato de “S” com singular campo coercitivo.

As ferritas a base de 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 24. 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 24 - Magnetização provocada pela barra magnética em meio reacional, (a) catalisador MR6 e (b) catalisador MR6_cal.

A Figura 24 comprova os resultados de medidas magnéticas, onde a maior força magnética em meio reacional é verificada para o catalisador tratado termicamente, que no caso é totalmente “agarrado” a barra magnética utilizada para promover agitação no o meio reacional, neste caso é possível também pressupor que este catalisador participa em uma menor quantidade na reação. O contrário ocorre para o catalisador MR6, o qual está quase que totalmente disperso no meio reacional participando em maior quantidade da reação, já quando submetido o campo referente a barra magnética percebe-se pouca interação magnética entre o as partículas e a barra magnética para esse catalisador.

5 Desempenho Catalítico dos catalisadores e caracterização do produto reacional

5.1 Desempenho catalítico Etapa I – Planejamento experimental 2^o

A avaliação catalítica das ferritas obtidas, classificadas como catalisadores sem (S1) e com calcinação a 800 °C (S1_Cal30), foram realizadas nessa etapa e

posteriormente forem testados os catalisadores MR6 e MR6_cal com a proposta de identificar a reprodutibilidade também com a mistura dos catalisadores e também identificar qual das ferritas apresentam melhor comportamento catalítico na conversão em ésteres de ácidos graxos na TES do óleo de fritura e como as características estruturais e morfológicas destes catalisadores podem influenciar na conversão em biodiesel.

Assim cumprindo a etapa I da metodologia proposta inicialmente, foi testado o catalisador S1 (a primeira síntese realizada) e S1_cal800/30 (a mesma síntese calcinada), com a finalidade de comprovar que a mistura de todas as sínteses mantém as características catalíticas, já que foi apresentado e comprovado neste estudo que as características estruturais e morfológicas são idênticas entre si.

A Figura 25 ilustra o desempenho catalítico dado pelas porcentagens de ésteres convertidos nas reações quantificados por cromatografia gasosa, além das porcentagens dos rendimentos mássicos dos produtos finais das reações TES, calculados após os processos de purificação.

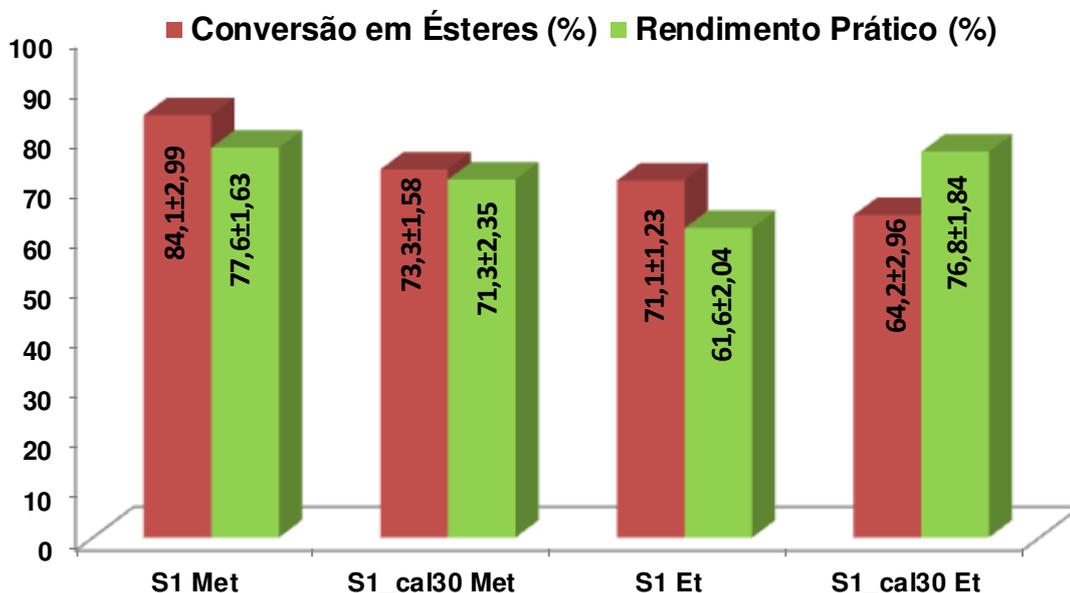


Figura 25 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) obtidos na presença dos catalisadores S1, S1_Cal30, Etapa I.

Os resultados dos testes catalíticos ilustrados na Figura 24 foram realizados utilizando as condições reacionais consideradas ótimas pela literatura: 180 °C de

temperatura, tempo de 1 hora, razão molar óleo: álcool 1: 12, 20 g em massa do óleo e 2 % de ambos os catalisadores S1, e S1_Cal30, na reação TES metílica e etílica. De maneira geral observou-se que os catalisadores favoreceram a conversões satisfatórias em ésteres de ácidos graxos, na etanólise, 71,1%, e 64,2% e na metanólise: 84,1%, e 73,3%, respectivamente.

Observou-se também que nas reações catalíticas com a utilização do metanol na presença dos catalisadores S1 e S1_Cal30, foram mais ativos, seguidos da reação com etanol na presença do catalisador S1, respectivamente.

A melhor atividade catalítica foi pela rota metílica, uma vez que é comprovado que o metanol é mais reativo e o mais usado nestas reações por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), levando a maiores conversões. Isso justifica o fato das reações de TES, pela rota etílica ser de natureza complexa quando comparados com a metílica, devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool que provoca maior impedimento espacial com os triacilglicerídeos que compõem o óleo, além de dificultar a separação dos ésteres etílicos por esses possuírem maior afinidade à glicerina (Michot *et al.*, 2013; Dantas, 2016).

Levando em consideração que os maiores valores de conversão do processo catalítico para esta etapa, foram de 84,1 % na rota metílica, e de 71,1 % na rota etílica, houve uma diferença de aproximadamente 13 % a favor da metílica na presença do catalisador polifásico S1. E embora a conversão em ésteres tenha sido observada em maior quantidade na metanólise quando comparado com a etanólise, esse valor não se torna significativo, considerando a toxicidade do metanol, a sua produção e seu valor agregado de mercado, visto que o mesmo é proveniente do petróleo em comparação com o etanol que provém da cana-de-açúcar (Michot *et al.*, 2013).

Segundo Michot *et al.*, (2013), as pesquisas voltadas para a obtenção de catalisadores sólidos para a produção de biodiesel, visam à expansão da área superficial para promover a formação de maior quantidade de sítios ativo, pois essa característica é extremamente viável na catálise. Nesse contexto, a elevada área superficial do catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ descritas por (Dantas *et al.*, 2015; Dantas *et al.*, 2016 e Dantas *et al.*, 2017) avaliados na catálise para produção de biodiesel

corroboraram com os dados de área superficial e efetividade catalítica do catalisador polifásico S1 ($42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e S1_cal800/30 ($15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), obtidos nesse estudo.

Podemos inferir que as significativas áreas superficiais que os catalisadores polifásicos apresentaram, estejam atreladas possivelmente à presença das fases secundárias (óxido de ferro na forma de hematita e óxido de zinco), e que conseqüentemente pode está ligada ao aumento da conversão em ésteres de ácidos graxos, pois como observado, o catalisador S1 apresentou melhor atividade catalítica para as duas rotas alcoólicas estudadas.

Sabe-se que a transesterificação e esterificação embora sejam reações químicas simples, muitas variáveis podem afetar o rendimento dessas reações, dentre as variáveis estão: as condições iniciais dos óleos e gorduras utilizadas, à razão molar: compostos lipídicos/ álcool, o tipo de álcool utilizado, a temperatura da reação, velocidade de agitação, a concentração e o tipo de catalisador, além dos processos de purificação do produto reacional, tais como o modo de lavagem e secagem e armazenamento do produto final.

O efeito das variáveis reacionais também foi determinante e perceptível para as condições reacionais estudadas por (Dantas *et al.*, 2016 e Dantas *et al.*, 2017), que testaram a ferrita Ni-Zn pura e dopada com Cu na transesterificação, obtendo baixas conversões em seus respectivos estudos, com apenas 5,5 % de ésteres na metanólise, assim como 2 e 14 % de ésteres etílicos e metílicos, respectivamente. Logo, são muitas as condições que podem ser estudadas com vista no maior rendimento reacional em ésteres, porém, no caso dos catalisadores magnéticos, a depender do método de agitação reacional, a propriedade magnética do catalisador também pode ser mais um interferente a ser avaliado, pois esta pode prejudicar a atividade catalítica, uma vez que utilizada a agitação reacional por meio de barras magnéticas, o catalisador pode se prender a estas (conforme Figura 23 pág. 91 (a) e (b)), reduzindo assim a área de contato e conseqüentemente, a livre participação dos sítios ativos na reação, assim como observado e justificado a baixa conversão obtida por (Dantas *et al.*, 2017) em seu trabalho.

Os resultados do presente estudo foram comparados com os trabalhos anteriormente referenciados (Dantas *et al.*, 2016 e Dantas *et al.*, 2017), devido a forte relação que possuem com este trabalho, o que possibilitou a avaliação e identificação das condições reacionais que maior favoreceram a produção de

biodiesel quando utilizado o catalisador $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ obtido por reação de combustão.

Os dados expostos na Figura 25 possibilitaram observar também, que os perfis de rendimentos mássicos de biodiesel obtidos em rota metílica, corroboram com os perfis das conversões em ésteres metílicos, onde os valores de rendimentos mássicos foram sempre inferiores aos de conversões em ésteres para todos os catalisadores testados. No entanto, os testes catalíticos realizados pela rota etílica apresentaram um desvio dos perfis, quando o catalisador utilizado foi o S1_Cal30 houve indicativo de rendimento mássico de biodiesel superior ao da conversão em ésteres etílicos.

Os perfis os valores percentuais de composição glicéridica não convertida na reação e da redução de ácidos graxos livres, realizadas nas amostras dos produtos dos testes catalíticos apresentados na Figura 26, são valores identificados e quantificados pelas análises de cromatografia gasosa e índice de acidez, respectivamente. Os dados apresentados nas Figuras 25 e 26 foram comparados, os quais possibilitaram observar que os catalisadores apresentaram atividade catalítica com indicativo das reações de esterificação e de transesterificação ocorrerem de forma simultânea, sendo, no entanto, a rota metílica mais eficaz na esterificação, devido às altas porcentagens de ácidos graxos livres consumidos na reação. Já a similaridade dos perfis de rendimento mássico (Figura 24) com os perfis dos resíduos de triglicerídeos não consumidos na reação (Figura 25), estes quantificados por cromatografia gasosa, sugerem que a rota etílica possui maior interferência reacional na transesterificação, direcionando a reação para as etapas de formação de mono e diglicerídeos em maiores porcentagens que a rota metílica.

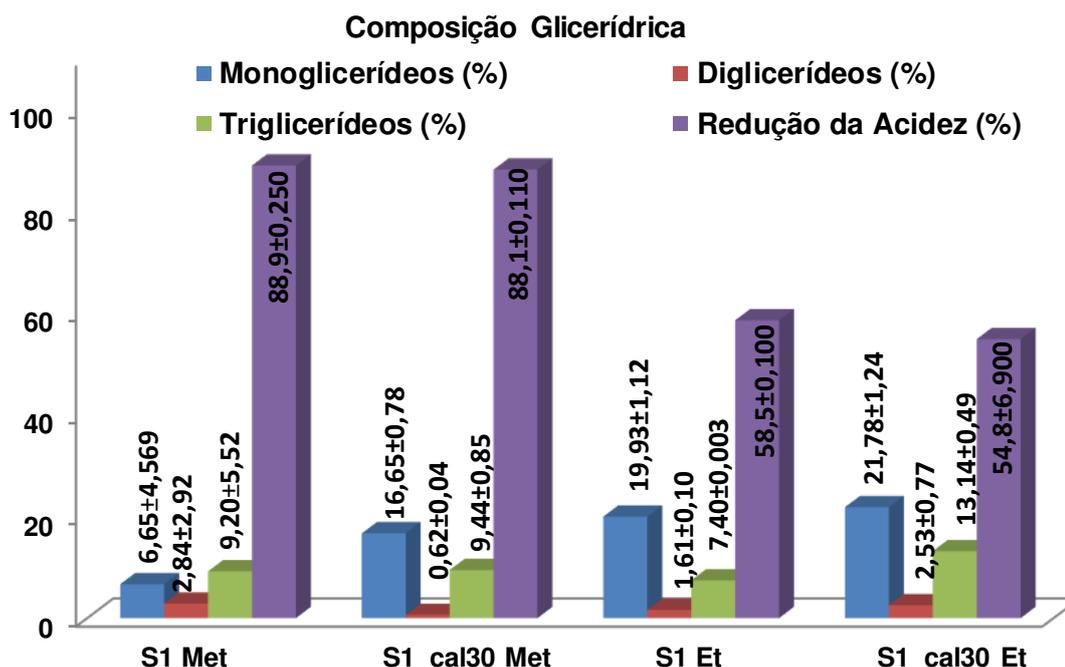


Figura 26 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos dos catalisadores S1 e S1_Cal30 por rota etílica (Et) e rota metílica (Met).

O estudo reportado por Dantas *et al.*, (2016) comprovou ainda a eficiência do sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ na reação de TES realizada pelos autores a partir de uma mistura de óleo de soja refinado com 15 % em peso de ácido oleico, que simula a alta acidez característica de óleos de fritura devido a grandes quantidades de ácidos graxos livres. No ensejo, os autores classificam as reações realizadas como reações de esterificação por rota metílica e etílica, as quais apresentaram 91,4 e 77,8 % de conversão em ésteres metílicos e etílicos, respectivamente. Essas conversões são aproximadas aos valores obtidos no presente estudo, com desvio superior de 7,3 % em ésteres metílicos e 6,7 % de ésteres etílicos, como descritos anteriormente.

5.1.1 Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2^2 etapa I

Os parâmetros experimentais: tipo de catalisador e rota alcoólica foram avaliados no planejamento fatorial e a conversão em ésteres da reação de TES, obtidas a partir das análises de cromatografia gasosa foi a resposta avaliada após a

execução dos experimentos. Os efeitos das variáveis foi avaliado por meio da análise estatística com base no gráfico de Pareto ilustrado na Figura 27.

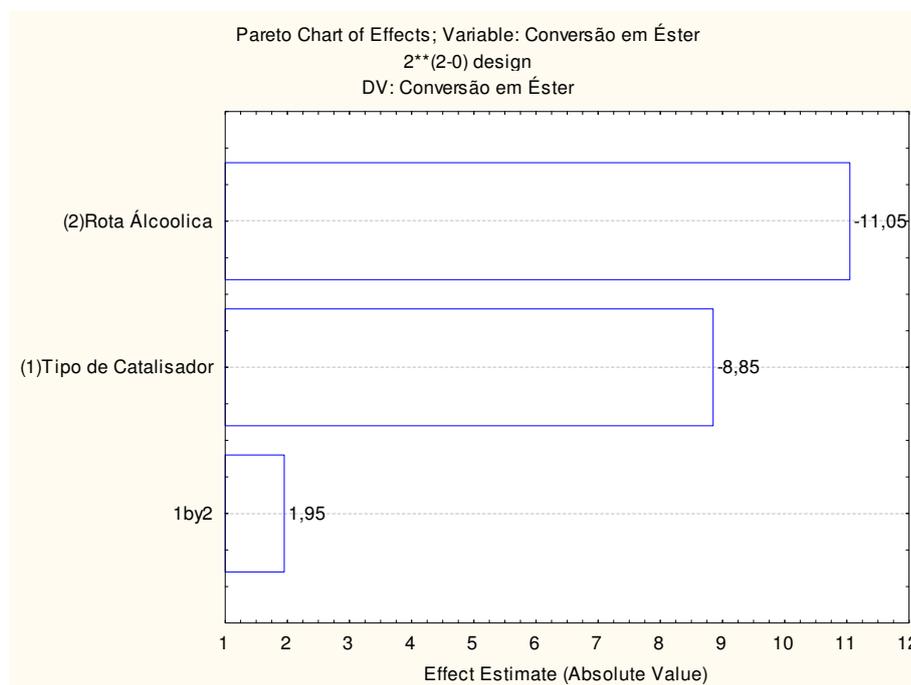


Figura 27 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 22 obtido para o rendimento da reação de TES do óleo de fritura para etapa I deste estudo.

De acordo com os resultados observados no gráfico de Pareto, as variáveis não apresentaram efeito significativo, uma vez que as barras não cruzam a linha de referência significativa estatisticamente, ou seja, os dados não representou um modelo estatístico adequado. Esta linha ($p=0,05$) de confiabilidade não é formada quando realizado o processamento dos dados experimentais no programa *statistic*, indicando que os resultados avaliados não apresentaram uma tendência padrão significativa para determinar com confiabilidade de (95%), qualquer variável como mais efetiva na conversão em ésteres. Porém a análise estatística com base no gráfico de Pareto foi ainda utilizada como auxílio na observação do comportamento reacional para escolha das condições reacionais do planejamento da 2ª etapa do presente estudo estatístico.

De uma forma geral, a utilização do catalisador polifásico (S1) leva a melhores resultados em qualquer nível de rota alcoólica utilizada neste estudo,

assim como observado na Figura 24 (pág.92) que está de comum acordo com o gráfico de Pareto.

5.2 Desempenho catalítico Etapa II – Planejamento experimental 2³

Mediante o estudo da etapa I, onde o catalisador proveniente da primeira síntese (S1) e o mesmo calcinado (S1_cal800/30) se mostrou ativo cataliticamente nas reações de TES em ambas condições estudadas, nesta segunda etapa da metodologia proposta foi testado a amostra proveniente da mistura das sínteses (MR6), com a finalidade de comprovar sua atividade catalítica em reações de TES do óleo de fritura e que as características estruturais e morfológicas são mantidas também para a mistura, escolheu-se apenas a mistura neste momento visto que na etapa I o melhor desempenho catalítico foi observado para o catalisador polifásico.

Na Figura 28 estão ilustrados os resultados dos testes catalíticos obtidos na reação de TES por intermédio da rota etílica do óleo de fritura para obtenção de biodiesel. As reações foram obtidas mediante planejamento experimental 2³, em que as variáveis dependentes foram definidas como: porcentagem de catalisador, tempo e temperatura de reação, com a finalidade de selecionar o processo no qual os catalisadores de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se apresentaram mais ativos. Tais variáveis foram definidas com base em estudos dispostos na literatura, com vistas em melhores condições de processo já estudadas assim como seus respectivos rendimentos em ésteres de ácidos graxos e também os dados da etapa I (Dantas, 2016; Mapossa, 2016).

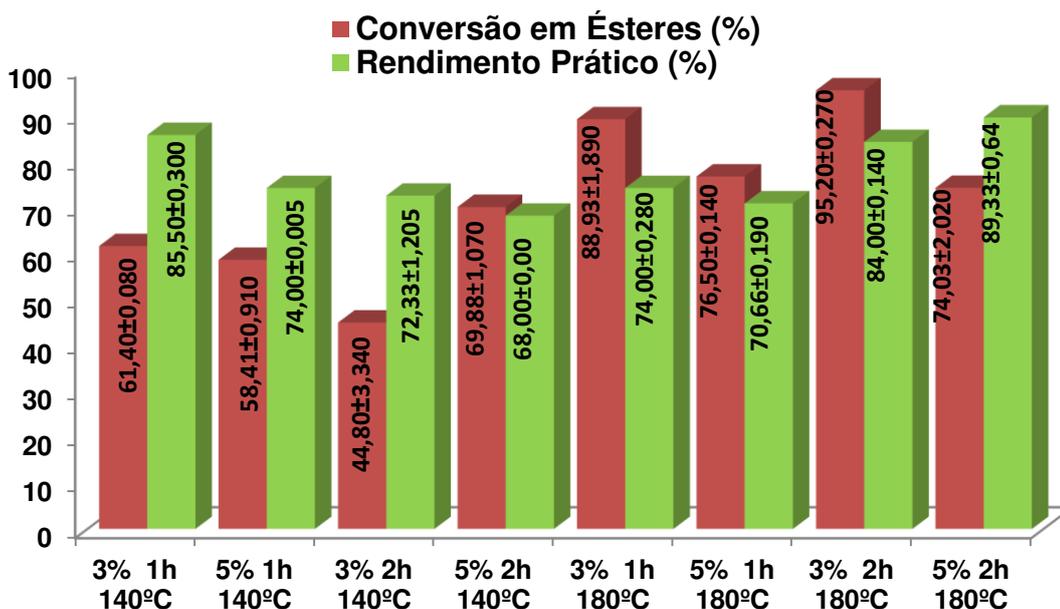


Figura 28 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos obtidos na presença do catalisador MR6 Etapa II.

De maneira geral, a análise destes resultados confirma que o catalisador MR6 foi cataliticamente ativo para as reações de TES etílica do óleo de fritura, visto que apresentaram conversões significativas. Entretanto, na Figura 28 observa-se que o catalisador apresentou conversões significativamente menores, quando observados os quatro primeiros blocos de conversão em ésteres 61, 58, 45 e 70% respectivamente, fato este que pode está atrelado a baixa temperatura de reação, visto que quando esta foi aumentada para 180°C as conversões alcançaram cerca de 95% de conversão em ésteres, tal afirmação conta com o respaldo de Reis *et al.*, (2015) o qual afirma com base em seu estudo que a temperatura claramente influencia na síntese do biodiesel. Vale salientar que o melhor resultado em conversão foi verificado quando as condições de síntese foram: 3% de catalisador, tempo reacional de 2h e uma temperatura de 180°C, e ainda considerando as condições fixas para esta etapa do estudo que foram: rota etílica, razão molar álcool/óleo de 1:15 e 30g de óleo de fritura na presença do catalisador MR6.

Nas conversões promovidas às temperaturas mais altas, além de as moléculas apresentarem mais energia para reação, ocorre uma diminuição da viscosidade da mistura reacional, facilitando a difusão dos reagentes. O efeito global é o aumento da velocidade da reação com a consequente diminuição do

tempo necessário para a conversão do produto final. Portanto, o tempo de reação e a temperatura empregada em reações para obtenção de biodiesel, são variáveis importantes no sistema e que precisam ser bem definidas. Tempos de reação prolongados e temperaturas elevadas podem ser prejudiciais tanto pela diminuição no rendimento quanto pela formação de sabões, além de significarem maior gasto de energia e, portanto, custos maiores (Silva *et al.*, 2017).

Com relação ao rendimento mássico em todas as reações, foram obtidos aproveitamentos percentuais acima de 68%, aproveitamento significativo quando considerado os processos e etapas de purificação e secagem do biodiesel obtido, o qual consistiu em lavagem, centrifugação e secagem em estufa 110°C. É possível inferir ainda que a melhor conversão em ésteres 95,2% obteve também um dos melhores rendimentos mássicos 84%.

Por outro lado, um fator que deve ser atribuído para a excelente atividade catalítica obtida nas reações de TES, está relacionado com a acidez do catalisador, abordado no item 4.7.2 (pág. 86) reporta o caráter ácido do catalisador por promover em sua superfície uma interação de íons adsorvidos nos sítios ácidos, considerados como propícios para promover uma eficiente atividade catalítica. Por causa disto, ainda com relação a acidez do catalisador, pode-se possivelmente considerar a presença de sítios ácidos de Brønsted e Lewis, uma vez que essa afirmação está respaldada por Dantas (2016), quando utilizou o mesmo sistema de catalisador para produzir biodiesel e caracterizou por TPD confirmando a presença de sítios ácidos na superfície do pó.

Na Figura 29, estão ilustrados os perfis com os valores percentuais de composição glicerídica não convertida na reação e da redução de ácidos graxos livres, realizadas nas amostras dos produtos dos testes catalíticos.

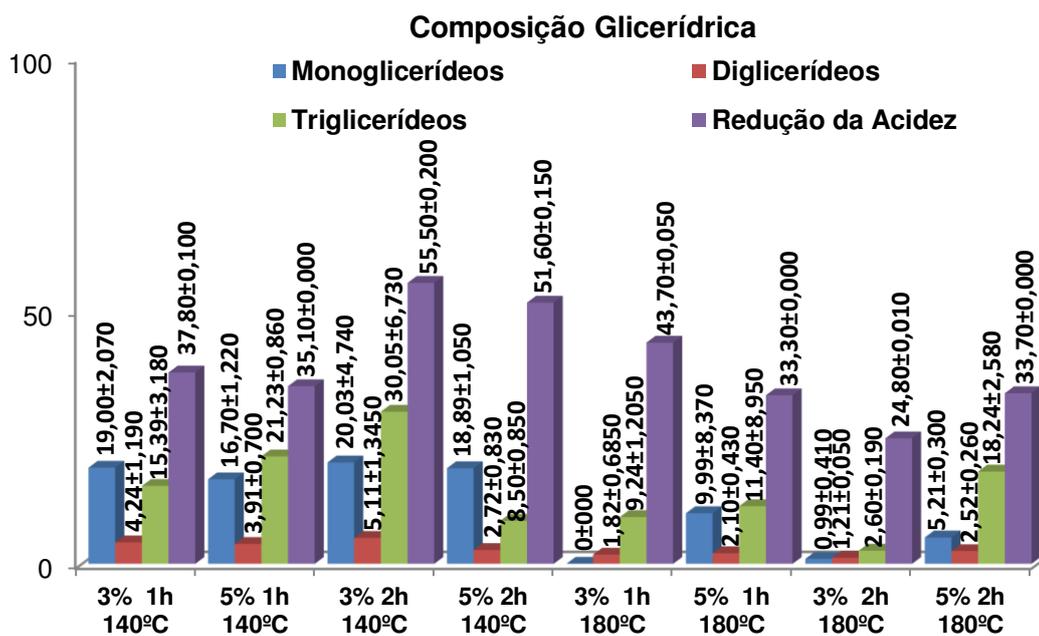


Figura 29 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos do catalisador MR6 por rota etílica.

Os dados apresentados nas Figuras 28 e 29 foram comparados, os quais possibilitaram observar que os catalisadores apresentaram atividade catalítica com indicativo das reações de transesterificação e esterificação ocorrerem de forma simultânea. Já a similaridade dos perfis de conversão em ésteres (Figura 28) com os perfis dos resíduos de triglicerídeos não consumidos na reação (Figura 29), estes quantificados por cromatografia gasosa, sugere que a rota alcoólica utilizada (etílica), discussão já decorrida neste trabalho na etapa I, a qual possui maior interferência reacional na transesterificação, direciona a reação para as etapas de formação de mono e di e triglicerídeos em todas as reações executadas.

Com base na Figura 29, é possível verificar que, em geral para as reações possibilitaram perceber a forte incidência de um maior percentual de triglicerídeos não reagidos, em sua maior parte quando a temperatura é de 140 °C, esse percentual é diminuído quando as temperaturas utilizadas são de 180 °C, fato este que possivelmente está associado a não conversão de toda matéria graxa disponível para reagir. O perfil de composição glicerídica do teste catalítico realizado em condições (3% catalisador, 180°C e 2 horas de reação) que exibiu melhor conversão em éster (95,2%), um rendimento mássico de 84%, porém a

redução da acidez foi de apenas 24,8%, indicando a presença de ácidos graxos livres presentes no biodiesel, fato este que reafirma o indicativo da rota etílica direcionar a reação para a transesterificação e é favorecida pela maior temperatura de reação utilizada.

5.2.1 Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2^3 etapa II

A Figura 30 ilustra o gráfico de Pareto obtido a partir da análise estatística dos resultados do planejamento experimental 2^3 , traçado para a etapa II deste estudo. Este gráfico possibilita verificar as variáveis apresentadas maior influência na conversão em ésteres em presença do catalisador MR6.

De acordo com o gráfico as barras que representam as variáveis estudadas, a variável que ultrapassa a linha tracejada a um nível de confiabilidade estatística de 75% é a temperatura, com efeito positivo, para o presente estudo. Isso significa inferir que para temperaturas maiores foram obtidos maiores percentuais em conversão de ésteres.

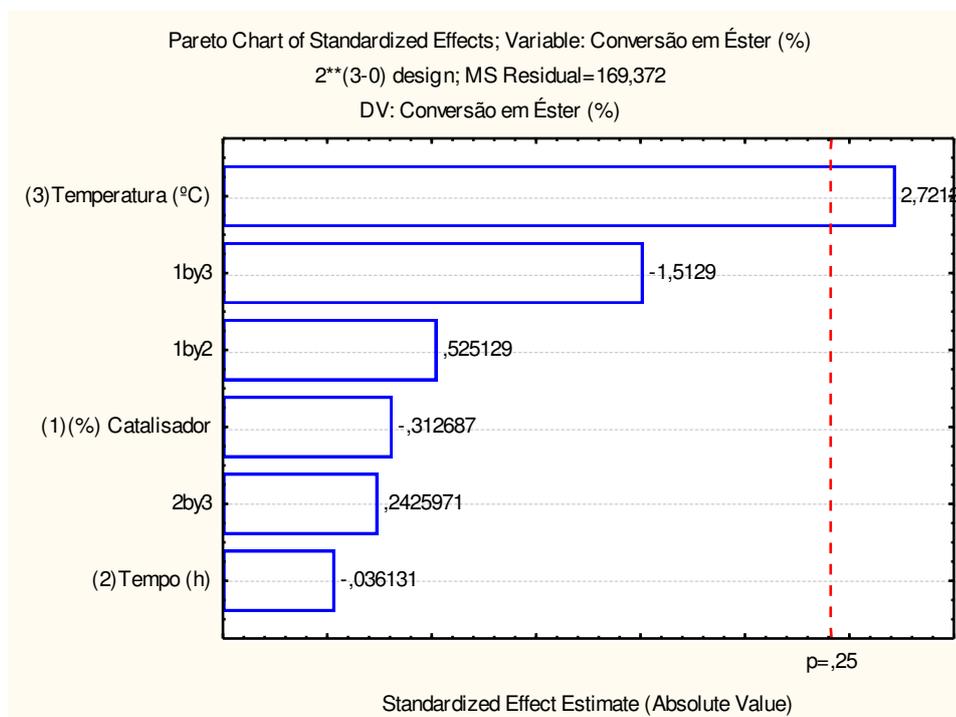


Figura 30 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 2^3 obtido para o rendimento da reação de TES do óleo de fritura para etapa II deste estudo.

A análise do gráfico de Pareto possibilitou também observar que os fatores (%) de catalisador e tempo de reação não exercem influencia significativa no percentual de éster convertidos, visto que estes não cruzam a linha de confiabilidade estatística. A variável mais significativa (com $p=0,25$), para a etapa II foi a temperatura de forma positiva, seguida do (%) de catalisador interferindo negativamente (3% de catalisador) quando associado ao uso da maior temperatura de reação no processo.

Em geral, os estudos que versam sobre as reações de obtenção de biodiesel buscam encontrar as condições para uma conversão máxima de óleos em ésteres de ácidos graxos, buscando maneiras para que se possa minimizar o custo energético e o tempo de reação, mas produzindo combustível de qualidade, compatível com as especificações da ANP. Há diversos trabalhos, na literatura, (Bergmann *et al.*, 2013; Reis *et al.*, 2015; Dantas *et al.*, 2017; Dantas 2016) que visam obter informações sobre fatores que influenciam no resultado e na velocidade da reação, como por exemplo, o tipo de álcool, tipo e a quantidade de catalisador, a razão molar de álcool/óleo, o tempo de reação, a temperatura de reação, a presença de umidade e ácidos graxos livres, entre outros.

5.3 Desempenho catalítico Etapa III - Planejamento experimental 2²

Considerando neste momento o estudo catalítico como um todo, visto que os catalisadores (S1, S1_cal800/30 e MR6) se mostraram de fato ativos em reações de TES do óleo de fritura e, mediante os estudos estatísticos que indicaram os efeitos das variáveis no processo reacional, sugerindo as que são mais significativas na conversão em biodiesel, foi traçado a última etapa de testes catalíticos com a intenção de considerar neste momento as duas variáveis que mais foram significativas apontadas pelas etapas I e II que foram: rota alcoólica e temperatura de reação. Assim fez-se necessário testar cataliticamente a amostra MR6_cal por rotas etílica e metílica.

Na Figura 31, está ilustrado o desempenho catalítico e rendimentos mássicos dos catalisadores MR6 e MR6_cal em reações de TES do óleo de fritura

em presença do etanol e metanol, conforme o planejamento experimental 2² traçado para a etapa III do estudo catalítico. Neste momento as variáveis dependentes são tipo de catalisador e rota alcoólica, e fixou as seguintes condições reacionais: razão álcool/óleo: 1/15, massa de óleo de fritura: 30g, tempo reacional de 1h, temperatura 200°C e percentual de catalisador de 3%.

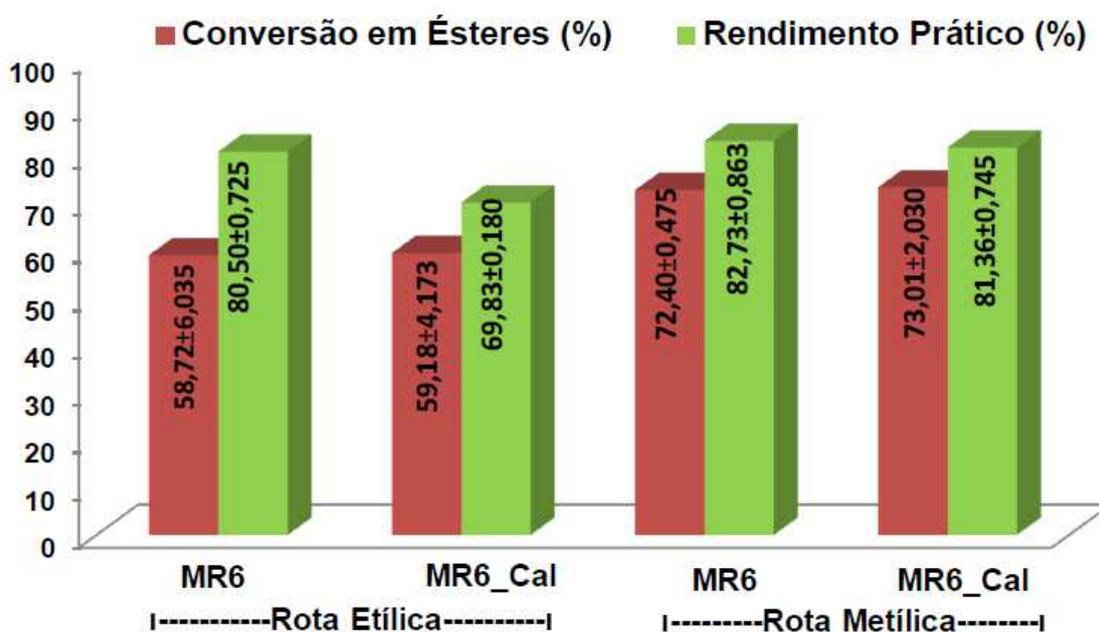


Figura 31 - Resultados percentuais dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos e metílicos obtidos na presença dos catalisadores MR6 e MR6_cal Etapa III.

De acordo com os resultados catalíticos, observou-se que as conversões aumentaram quando utilizada a rota alcoólica metílica a qual apresentou conversão em ésteres aproximados tanto para o catalisador MR6 quanto para o tratado termicamente que foram de 72,4 e 73,0% respectivamente, sendo ainda discretamente maior quando a reação ocorre na presença do catalisador MR6_cal. Os perfis de rendimentos mássicos foram satisfatórios em todas as reações com destaque ainda na rota metílica os quais alcançaram cerca de 82,7 e 81,3% na presença dos catalisadores MR6 e MR6_cal respectivamente. A rota etílica apresentou conversões mais baixas nesta etapa 58,7 e 59,1% na presença dos catalisadores MR6 e MR6_cal respectivamente, visto que na etapa I neste estudo, relacionados ao uso do catalisador S1 e S1_cal800/30 em presença do etanol foram

verificadas conversões semelhantes comprovando assim que o catalisador advindo das misturas mantém as características catalíticas semelhantes ao produto da primeira reação testado em condições semelhantes.

Nas reações desta etapa, houve uma diferença de aproximadamente 14,29% nos valores de conversão a favor do metanol. Isto possivelmente ocorreu porque, em relação ao álcool, o metanol é o mais usado nestas reações (fato já discutido neste estudo) 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 TES por rota etílica, reduzindo a quantidade de produto final de reação (biodiesel), e propiciou a formação de emulsão na mistura dos ésteres devido à formação de ácidos graxos insolúveis. 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 (Dantas 2016).

Na Figura 32 está ilustrada a composição glicerídica não reagida assim como a porcentagem de ácidos graxos livres consumidos na reação de TES do óleo de fritura. É notada que na rota metílica o consumo de ácidos graxos livres é a maior nas condições testadas, isso porque apenas 19 e 10% dos ácidos graxos presentes no óleo de partida, não foram consumidos nas reações em presença dos catalisadores MR6 e MR6_cal respectivamente, sendo importante destacar também que a composição glicerídica nesta rota foi menor, com perfis semelhantes entre si quando comparada com as mesmas condições na rota etílica.

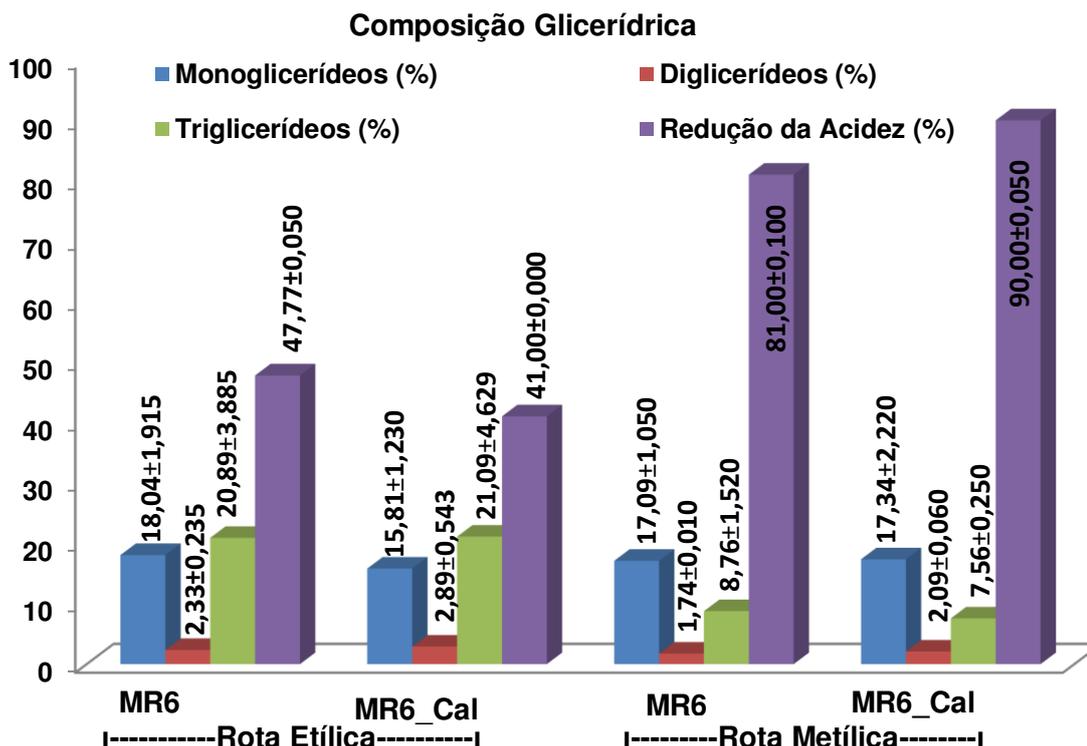


Figura 32 - Resultados do percentual dos glicerídeos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos do catalisador MR6 e MR6_cal por rota etílica e metílica.

Comparando os dados da Figura 32 com os dados obtidos para composição glicerídica na etapa I deste estudo (Figura 26), verifica-se clara semelhança dos perfis glicerídicos para todas as condições em estudo, onde foram utilizadas as variáveis rota alcoólica e tipo de catalisador. A composição de mono di e triglicerídeos obedeceu a mesma ordem de composição quando da rota etílica variando entre 22% para monoglicerídeos, 2% de diglicerídeos e 13% de triglicerídeos, o que justifica o tempo e temperatura os quais não foram suficientes para reagir toda a composição de ácidos graxos livres. Quando analisada a rota metílica para ambas as etapas são possíveis perceber que a composição glicerídica é levemente diminuída, seguida da redução da acidez destas.

Assim ficou comprovada a atividade catalítica para todos os catalisadores estudados (S1, S1_cal800/30, MR6 e MR6_cal) em todas as rotas alcoólicas testadas, sendo estes resultados apreciáveis na rota metílica por questões de afinidade química e características de polaridade do álcool. 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 o catalisador MR6 apresentaram maiores conversões que as reações com o MR6_cal, isto possivelmente pode estar relacionado com suas respectivas áreas de superfície que para o catalisador que recebeu o tratamento térmico teve cerca de 28% de diminuição de sua área de superfície identificadas pela análise de BET, tendo em vista que é um parâmetro crucial em catálise, pois é nela que toda reação se processa, bem como com o tipo e a quantidade de sítios ácidos ativos presentes no catalisador verificadas mediante o ensaio de caráter ácido realizado e ainda relacionado com as secundas fases presentes no material polifásico que possivelmente podem ter contribuído para maiores conversões.

5.3.1 Fatores que influenciaram nas conversões pelo planejamento fatorial 2² etapa III

Os parâmetros experimentais rota alcoólica e tipo de catalisador foram utilizados no planejamento fatorial 2² e o rendimento em ésteres da reação TES a partir das análises de cromatografia gasosa foi a resposta avaliada após a execução dos experimentos. A significância dos efeitos das variáveis foram avaliadas por meio da análise do gráfico de Pareto (Figura 33).

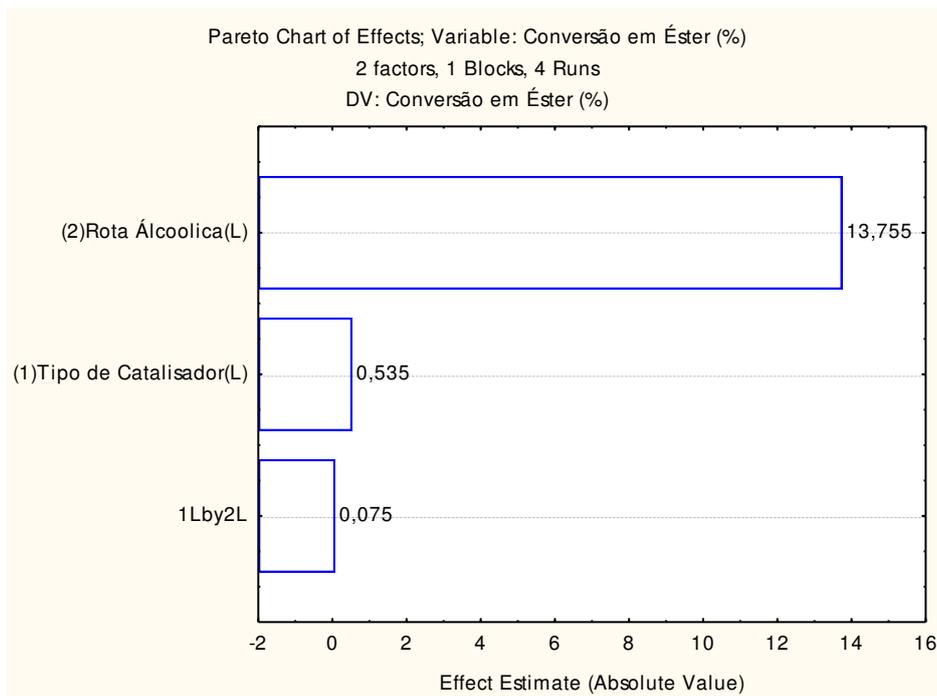


Figura 33 - Gráfico de Pareto do planejamento fatorial 22 obtido para o rendimento da reação de TES etanólica/metanólica do óleo de fritura na presença do catalisador MR6 e MR6_cal, etapa III.

De acordo com o estudo estatístico realizado nessa etapa, foi possível observar que o mesmo apresentou comportamento similar ao planejamento 2^2 também realizado na etapa I, na qual avaliou-se as mesmas variáveis porém utilizando os catalisadores S1 e S1_cal. Logo, na presente etapa III, as variáveis: tipo de catalisador (MR6 e MR6_cal) e rota alcoólica (metanol e etanol) não indicaram efeito significativo não apresentando também a linha vertical de referência ($p=0,05$), após o processamento dos dados experimentais no programa *Statistic*, indicando que os resultados não apresentaram tendência padrão.

No entanto, ainda assim a análise estatística com base no gráfico de Pareto, foi considerada para fins de comparação, pois essa comprova a aleatoriedade das variáveis na conversão em ésteres, porém, com indicativo do álcool metílico promover maiores porcentagens em ésteres.

Considerando os maiores valores de conversão em ésteres e rendimento mássico no processo catalítico abordados neste trabalho, e com o propósito de assim discutir os parâmetros que versam a qualidade do biodiesel produzido de acordo com a ANP, estão descritos na Tabela 15 os resultados de conversão em

ésteres e índice de acidez, para os melhores resultados de cada etapa realizada neste estudo.

Tabela 15: Resultados de índice de acidez, percentuais de conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) e rendimento mássico obtidos na presença dos catalisadores S1, S1_Cal30 MR6 e MR6_cal para todas as etapas deste estudo.

Planejamentos Experimentais		Conversão em Ésteres (%) Limite ANP 07/2008: 96,5%	Índice de acidez (mg KOH/g) Limite ANP 07/2008: 0,5	Rendimento mássico (%)	Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s) ANP 07/2008: 3,0-6,0
Etapa I	S1-Met (2% 1h 180°C 1:12 e 20g)	84,1 ± 2,99	1,55 ± 0,034	77,6 ± 1,63	7,0
	S1_Cal 30-Met (2% 1h 180°C 1:12 e 20g)	73,3 ± 1,58	1,60 ± 0,015	71,3 ± 2,35	-
Etapa II	MR6 -Et (3% 1h 180°C 1:15 e 30g)	88,9 ± 1,890	6,48 ± 0,050	74,0±0,280	-
	MR6 -Et (3% 2h 180°C 1:15 e 30g)	95,2 ± 0,270	3,68 ± 0,010	84,0±0,140	6,3
Etapa III	MR6 -Met (3% 1h 200°C 1:15 e 30g)	72,4±0,475	2,71±0,100	82,7±0,863	-
	MR6_cal -Met (3% 1h 200°C 1:15 e 30g)	73,0±2,030	1,35±0,050	81,3±0,745	6,7
Óleo de Fritura		Padrão Inicial	14,8 ± 0,005	Padrão Inicial	-

Perante o exposto, é notório que o aumento das condições reacionais citadas acima (etapas I e II), promoveu significativo aumento de conversão em ésteres, considerando a mesma rota alcoólica e mesmo tipo e catalisador (polifásico) um aumento de aproximadamente 11,1%, e é possível verificar também que a melhor condição verificada durante todo estudo (etapa II) a qual forneceu uma conversão em ésteres de 95,2%, seu rendimento mássico foi cerca de 6,4% maior quando comparada com a reação de melhor rendimento em ésteres na etapa I.

Considerando apenas as três melhores condições, as quais apresentou melhor conversão em ésteres que foram: Etapa I: 84,1% e 73,3% e Etapa II: 95,2%, foi realizado o teste de viscosidade cinemática a 40°C, utilizando o banho da julabo, modelo V18 na Figura 34, segundo a norma ASTM D445 (ANEXO A).

Na presença do catalisador S1 (Etapa I conversão 84,1%) promoveu uma redução da viscosidade cinemática do biodiesel em relação à viscosidade do óleo de fritura (de $53,98 \pm 0,500 \text{ mm}^2/\text{s}$ para $7,0 \text{ mm}^2/\text{s}$), o equivalente 86,88 %, já a conversão que resultou em 73,3% ainda (Etapa I) promoveu uma redução discretamente maior que foi de 88% (de $53,98 \pm 0,500 \text{ mm}^2/\text{s}$ para $6,7 \text{ mm}^2/\text{s}$), e para a melhor condição esta na Etapa III, que forneceu uma conversão de 95,2 % em ésteres, promoveu uma redução da viscosidade cinemática do biodiesel em relação à viscosidade do óleo de fritura (de $53,98 \pm 0,500 \text{ mm}^2/\text{s}$ para $8,3 \text{ mm}^2/\text{s}$), o equivalente 85 %, no entanto nenhum dos resultados ainda não atingiu os limites da ANP 07/2008: 3,0-6,0 mm^2/s .

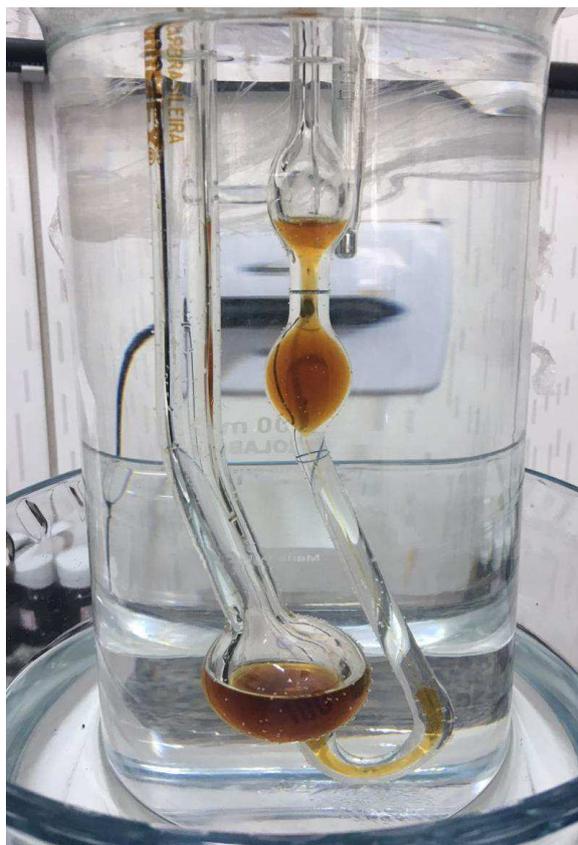


Figura 34 - Sistema para determinação da viscosidade cinemática.

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis. Esta propriedade física, também pode ser utilizada para selecionar o perfil de ácidos

graxos, presentes na matéria-prima utilizada para a produção do biocombustível. Um aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade. Fatores como a posição e a configuração das duplas ligações (a ligação dupla cis apresenta uma viscosidade menor que a trans) também podem influenciar na viscosidade, os altos valores de viscosidade podem levar a outros problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão e dano nos pistões (Camargo *et al.*, 2016).

A redução na viscosidade é a maior razão pela qual os ésteres alquílicos dos óleos são usados como combustível e não os óleos puros. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral, porém é consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível. A viscosidade cinemática (a 40°C) é um parâmetro necessário para os padrões de biodiesel e petrodiesel. Ela é usada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível (Meier *et al.*, 2015). A viscosidade observada no presente estudo ainda é alta em comparação com os valores estipulados pela regulamentação em vigor, este fato pode estar associado a composição glicéridica e a acidez presente no biodiesel obtido.

O teste de índice de acidez, semelhante à viscosidade, é um método simples para monitorar a qualidade dos combustíveis. O índice de acidez (IA) deve ser uma das primeiras análises realizadas, uma vez que o valor encontrado pode refletir a eficiência do processo de obtenção do biodiesel. De acordo com a Resolução 42 da ANP o limite máximo estipulado para IA é de 0,5 mg KOH/g. No entanto, se for encontrado um IA alto (superior a 2 mg KOH/g de amostra) é possível supor que alguns ácidos graxos livres permanecem no biodiesel. Dentre as alterações físico-químicas acarretadas ao óleo durante o processo de cocção pode se citar aumento de: ácidos graxos livres, índice de peróxido, índice de refração e compostos polares totais (Nascimento *et al.*, 2014).

5.4 Caracterização do produto de TES por FTIR.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que verifica, através de absorções em faixas de comprimentos de ondas determinadas, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem levar a estrutura da molécula. A Figura 35 ilustra o espectro de absorção na região do Infravermelho com transformada de fourier, para o óleo de fritura, óleo de soja refinado e o biodiesel referente a melhor condição deste estudo em conversão em ésteres, realizada em uma faixa de comprimento de onda que foi de 4000 á 200 cm^{-1} .

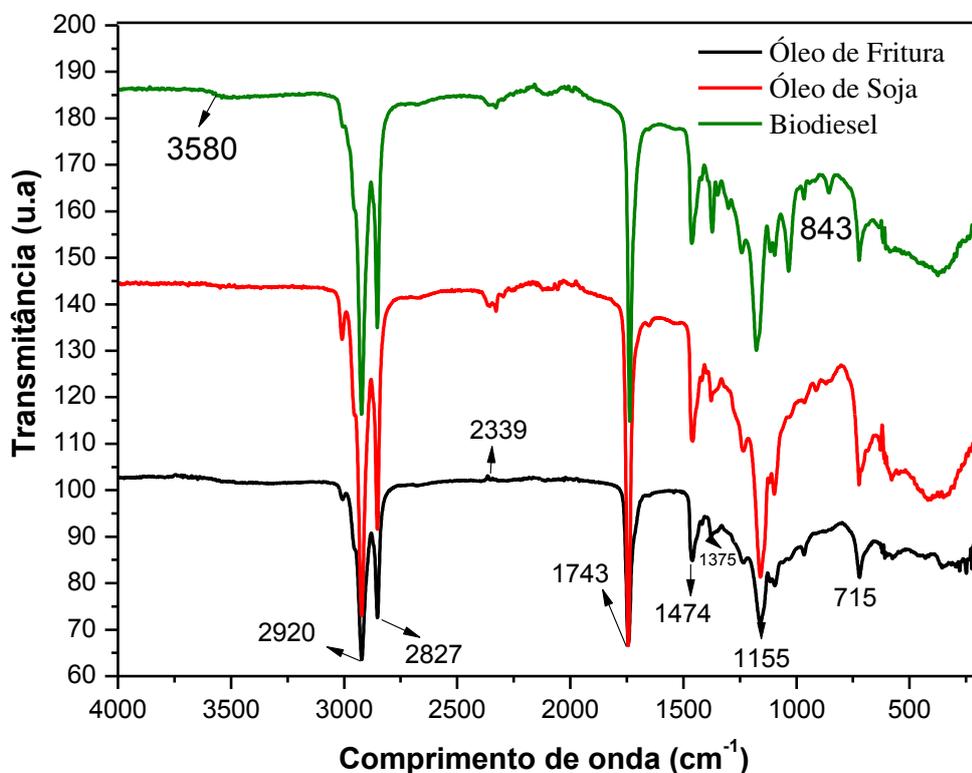


Figura 35 - Espectro bidimensional para amostras: do óleo de fritura, óleo de soja refinado e a melhor condição de biodiesel resultante da TES do óleo de fritura.

Segundo Guillén e Cabo (2012), as regiões próximas a 3006 e 1654 cm^{-1} , que correspondem ao estiramento da banda cis =C-H e estiramento da banda cis =C-C respectivamente, são regiões mais proeminentes que trazem informações quanto ao índice de iodo, que reflete o número de insaturações. A alta deste índice demonstra que há maior quantidade de ácidos graxos insaturados cis e trans nas

amostras de óleos. Com base na literatura consultada as bandas e vibrações verificadas na análise são típicas de um óleo vegetal de soja (Ruschel *et al.*, 2014).

Interpretando os espectros obtidos agora especificamente relacionados ao biodiesel, e segundo (Rocha, 2016) observa-se que, a ausência de bandas na região de 3300 a 3600 cm^{-1} comprova a não ocorrência do grupo O-H no biodiesel. Este é um resultado positivo, uma vez que a presença deste grupo caracterizaria a existência de álcool e ácidos carboxílicos no combustível. Os comprimentos de onda nos intervalos de 2853,6 - 2854,0 cm^{-1} , e 2923,9 - 2924,4 cm^{-1} correspondem respectivamente aos grupos C-H alifático de estiramento simétrico e assimétrico.

De acordo com (Milli *et al.*, 2011) as bandas de intensidade fraca entre 835 e 1126 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramentos assimétricos das ligações C-O e O-C-C, o que consiste em uma característica somente dos ésteres. Operacionalmente, segundo (Pinto *et al.*, 2015), a ausência de banda em 1700 cm^{-1} é atribuída à boa conversão da reação de transesterificação. Sendo assim, fica evidenciado que o grupo C=O do ácido carboxílico não sofreu hidrólise. Além disso, segundo Carvalho (2009), a baixa umidade no produto final é percebida pela ausência de banda larga entre 3274 e 3538 cm^{-1} , comprovando assim, a boa secagem do biodiesel, o discreto pico observado nessa faixa pode está relacionado com a acidez que é verificada para o biodiesel analisado.

A Tabela 16 descreve, as frequências das bandas e os grupamentos funcionais característicos dos biocombustíveis obtidos assim como da matéria prima utilizada.

Tabela 16: Caracterização por FTIR das amostras: do óleo de fritura, óleo de soja refinado e a melhor condição de biodiesel resultante da TES do óleo de fritura.

Frequências (cm^{-1})	Grupo	Classe de Compostos	Intensidade
2920	C-H	Alceno	Fraca
2827	C-H	Alcano	Forte
1743	C=O	Éster	Forte
1474	CH ₂	Alcano	Moderada
1155	CH ₃	Alcano	Fraca
1375	C-O	Éster	Moderada
715	C-C	Alcano	Fraca

Os espectros indicam as vibrações dos grupamentos presentes no biodiesel, óleo de soja e óleo de fritura, com clara semelhança entre si e diferentes apenas no que se diz respeito à presença e intensidade dos picos. O espectro referente ao biodiesel mostram regiões características de ésteres, a presença de longas cadeias carbônicas em todos os espectros é verificada pela vibração C-H, entre 3100 e 2500 cm^{-1} , e pela deformação C-H, entre 1500 e 1300 cm^{-1} . As bandas, em torno de 1750 e 1200 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença de éster. Na faixa de 1100 a 700 cm^{-1} , há bandas referentes a vibrações do grupo C-C. Os espectros apresentam uma diferença bem clara na faixa entre 2400 e 2300 cm^{-1} (ligações C-H), onde o espectro do biodiesel proveniente do óleo de fritura apresenta dois picos de intensidade moderada, enquanto que o espectro do óleo de fritura puro e óleo de soja apresenta picos de intensidade baixa (Oliveira, 2017).

Com base nos valores reportados na Tabela 16, foi constatado que o biodiesel produzido caracteriza-se realmente como um éster. A verificação dos comprimentos de onda nos intervalos de 1742,7 - 1743,0 cm^{-1} e 1170,4 - 1196,1 cm^{-1} comprovaram a deformação axial dos grupos C=O e C-O comumente presente nos ésteres.

Durante os experimentos catalíticos, porém mais recorrente quando utilizasse a rota alcoólica etílica, durante o processo de purificação dos produtos obtidos das reações de TES, especificamente após o processo de centrifugação, no tubo de ensaio notou-se que apresentava quatro fases distintas conforme ilustra a Figura 36, as quais denomina-se: biodiesel, “sebo”, água e catalisador.

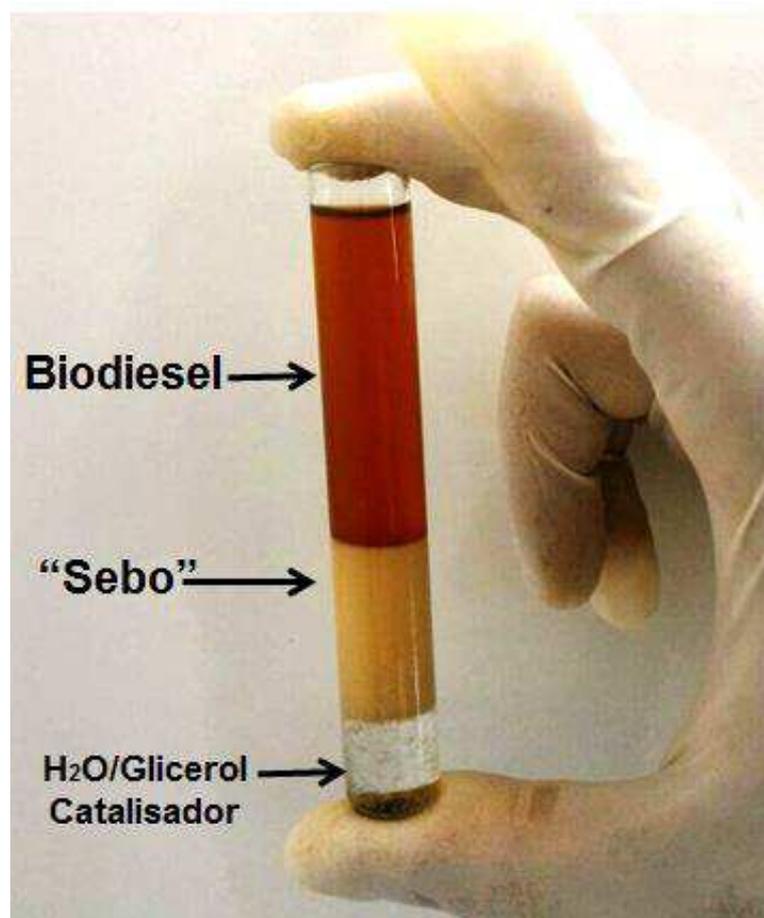


Figura 36 - Produto da TES após o processo de purificação.

Com base nos estudos apresentados neste, ficou verificado quando analisados os dados de composição Glicerídica, os quais apresentam apreciáveis níveis de triglicerídeos não reagidos, suspeita-se que este “sebo” é provavelmente ácidos graxos que não reagiu durante o processo de TES, este devido provavelmente ao tempo e temperatura de reação os quais não favoreceu a completa reação do material graxo presente na matéria-prima. Portanto, partindo do pressuposto que essa gordura residual se assemelhe a um sebo bovino, foi feito análise por FTIR de um sebo bovino (gordura animal) e o “sebo” residual pós reação, o qual se encontra ilustrada na Figura 37.

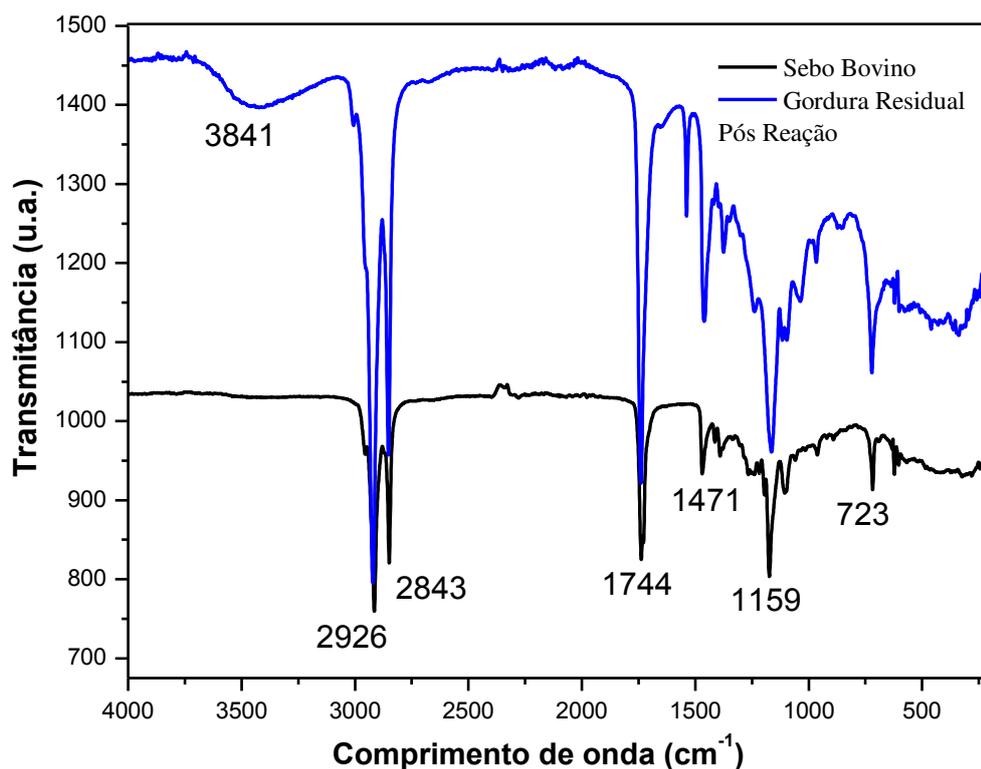


Figura 37 - Espectro bidimensional para amostras: do sebo bovino e gordura residual pós-reação de TES.

A amostra de sebo bovino apresentou um espectro com bandas de vibração relacionadas aos triglicerídeos em 1159 e 1733 cm⁻¹, respectivamente, referentes aos estiramentos dos grupos C-O e C=O. Apresentou também absorção em comprimentos de onda de 2848 e 2917 cm⁻¹ referente a ligação C-H.

Para o espectro da amostra da gordura residual pós-reação, verificou-se apenas uma maior intensidade das bandas de absorção, indicando maior presença de insaturações quando comparados aos estiramentos do sebo bovino, caracterizando assim que possivelmente a suspeita de formação de matéria graxa saturada na gordura residual. Esses dados Confirmam e justificam que quando utilizado a rota etílica para a transesterificação ocorre em triglicerídeos, pois parte dos ácidos graxos livres não reagidos são eliminados em forma de emulsões no processo de lavagem.

CONCLUSÕES

- O método de síntese da reação de combustão mostrou-se eficaz, visto que foi possível o catalisador de Ni-Zn, comprovando assim sua reprodutibilidade em larga escala com formação de um produto com características nanométricas.
- O processo de calcinação favoreceu a diminuição significativa da área superficial reduzindo assim a área de contato e em consequência houve a redução das fases secundárias e a formação do catalisador $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bifásico.
- Magneticamente todas as amostras revelaram o comportamento ferrimagnético, com o aumento de magnetização de saturação da amostra que recebeu o tratamento térmico, fato este explicado pelas demais técnicas de caracterização, que além de evidenciar como fase majoritária o espinélio inverso (Ni-Zn) a análise granulométrica evidenciou uma concentração em maior quantidade de partículas menores que 100 nm.
- Os testes catalíticos para todas as amostras foram promissores para serem usadas como catalisadores na TES para a produção de biodiesel a partir do óleo de fritura, no entanto a rota alcoólica etílica apresentou conversões significativas.
- Ficou claro que as características intrínsecas dos catalisadores foram fatores importantes nas conversões em biodiesel, quando comparadas com as características extrínsecas do mesmo material.
- A partir do montante dos resultados alcançados, pode-se concluir que os catalisadores estudados, poderá ser aplicado com sucesso na produção de biodiesel, porque as vantagens ultrapassaram os métodos tradicionais, visto que esse sistema catalítico já é consolidado e foi reafirmado sua atividade com o presente estudo, quando utilizado o óleo de fritura com matéria-prima.

PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e, em segundo lugar, como fonte de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Existe a necessidade de um estudo mais aprofundado das condições reacionais, para obtenção de biodiesel, bem como dos testes de caracterização desses (incluindo, por exemplo, ensaios de estabilidade à oxidação).

Estudos demonstram que vale a pena reutilizar o óleo descartado de frituras para a produção de biodiesel. Com isso, fica identificado um destino mais adequado a este resíduo que, no Brasil, é desprezado e parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada.

Com base no presente estudo é pertinente sugerir que:

1. Seja feita um beneficiamento do óleo de fritura, de forma a diminuir sua acidez, uma lavagem com água destilada a 80°C;
2. Otimizar condições de sínteses do biodiesel, de forma a conseguir um biodiesel de qualidade e dentro das especificações atuais da ANP, assim como testar o reuso do catalisador;
3. Otimizar o processo de purificação do biodiesel, com o uso de reagentes e métodos que facilitem a retirada de catalisador, subprodutos e álcool não reagidos, vistos que estes tem influencia direta na conversão final em ésteres;
4. Verificar possibilidades de parcerias com outros departamentos da UFCG, como engenharia mecânica, para o desenvolvimento e/ou adaptação de um motor de pequeno porte para testar o biodiesel produzido em nosso laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, T. A.; RODRIGUES, I. A.; ESTRELA, T. S.; NUNES, C. N. F.; MACHADO, L. L.; LEÃO, K. V.; BARROS, I. C. L.; AMORIM, F. A. C.; BRAGA, V. S. Synthesis of ethyl biodiesel from soybean oil, frying oil and chicken fat, using catalysts based on vanadium pentoxide. **Energy**, v. 97, p. 528-533, 2016.

ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.

ALVES, C. T.; DE OLIVEIRA, A. S.; CARNEIRO, S. A. V.; SANTOS, R. C. D.; MELO, S. A. B. V. D.; ANDRADE, H. M. C.; MARQUES, F. C.; TORRES, E. A. Transesterification of Waste Frying Oils Using $ZnAl_2O_4$ as Heterogeneous Catalyst. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 1928-1945, 2012.

ALVES, M. B.; MEDEIROS, F. C. M.; SOUSA, M. H.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Cadmium and Tin Magnetic Nanocatalysts Useful for Biodiesel Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014.

Am. Soc. Test. Mater, **ASTM D445** - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) D02.07 (2017).

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis.** Brasil, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 26 Jan. 2018.

ANUPAMA, M. K.; SRINATHA, N.; MATTEPPANAVAR, S.; ANGADI, B.; SAHOO, B.; RUDRASWAMY, B. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of nanocrystalline $NiFe_2O_4$ ferrite. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4946-4954, 2018.

AOCS. **Official Method Cd 3d-63.** Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 2017.

ARRUDA, A. P.; FRAGA, I. M.; SOUSA, D. D. A.; ITOKAGI, D. M.; PEREIRA, C. S.; PEREIRA, N. G. Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (Caryocar brasiliense Cambess). **ENGEVISTA**, v. 19, n. 1, p. 132-145, 2017.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 14-26, 2013.

AYOUB, M.; ULLAH, S.; INAYAT, A.; BHAT, A. H.; HAILEGIORGIS, S. M. Process Optimization for Biodiesel Production from Waste Frying Oil over Montmorillonite Clay K-30. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 742-749, 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.

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.

BHOWMIK, R.; SARAVANAN, A. Surface magnetism, Morin transition, and magnetic dynamics in antiferromagnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) nanograins. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 5, p. 053916, 2010.

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

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

CAMARGO, R. P. L.; CARRIM, A. J. I.; BRANDÃO, P. I.; FRANCO, M.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Assessment of the physicochemical suitability of oils and frying fats residuals for biodiesel production. **Waste Technology**, v. 4, n. 2, p. 1-8, 2016.

CARVALHO, R. H. de R. **Avaliação da eficiência de catalisadores comerciais na obtenção de biodiesel de algodão (*Gossypium hisutum* L.)**. 2009. 127 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

CEBIN, C. F. S.; COLONELLI, T. A. D. S.; RASPE, D. T.; SILVA, C. D. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura / Heterogeneous esterification of free fatty acids in waste frying oils. **Revista Ambiente**, v. 8, n. 3, p. 901-908, 2012.

CHAROENCHAITRAKOOL, M.; THIENMETHANGKOON, J. Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 1, p. 112-118, 2011.

CORRO, G.; SANCHEZ, N.; PAL, U.; BANUELOS, F. Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. **Waste Manag**, v. 47, p. 105-113, 2016.

CORRO, G.; SÁNCHEZ, N.; PAL, U.; CEBADA, S.; FIERRO, J. L. G. Solar-irradiation driven biodiesel production using Cr/SiO₂ photocatalyst exploiting cooperative interaction between Cr⁶⁺ and Cr³⁺ moieties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 43-52, 2017.

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, D. A. D.; LOPES, G. R.; LOPES, J. R. Reutilização do óleo de fritura como uma alternativa de amenizar a poluição do solo. **Revista Monografias Ambientais - REMOA**, v. 14, p. 243-253, 2015.

COSTA, R. S. D. **Implementação de mini-usina piloto para obtenção de biodiesel, a partir de óleos de frituras usados**. 2011. 87f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

DA COSTA, G. R.; DE CARVALHO OLIVEIRA, F.; MONTE, M. J. S.; DE CARVALHO, J. O.; FÉ, M. M. M.; LIMA, F. F. Análise dos parâmetros de identidades de óleos vegetais em processos de frituras descontinua após adição de antioxidantes. **Revista Interdisciplinar**, v. 6, n. 2, p. 48-53, 2013.

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. L. E. M., 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 metélica e etélica para biodiesel. **Revista Matéria**, v. 21, n. 04, p. 1080-1093, 2016.

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**. 2012.190f. TESE (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

DANTAS, J.; DA SILVA, F. N.; DE OLIVEIRA PEREIRA, K. R.; SILVA, A. S.; DE MELO COSTA, A. C. F. Evaluation of the Processing Conditions in the

Transesterification for Biodiesel Production using the Nanomagnetic Catalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. In: **Materials Science Forum**, 2015.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. 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**, v. 191, p. 463-471, 2017.

DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; 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**, v. 7, n. 3, p. 174–179, 2012.

DINIZ, V. C. D. Souza; **Sinterização de ferritas Ni-Zn em micro-ondas: Avaliação da temperatura e tempo de exposição**. 2013. 76f. Dissertação de Mestrado, (Programa de Pós-Graduação em ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

DINIZ, V. C. S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Estudo microestrutural e magnético de ferritas $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sinterizadas por energia de micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 157–161, 2014.

DUMITRESCU, A. M.; SAMOILA, P. M.; NICA, V.; DOROFTEI, F.; IORDAN, A. R.; PALAMARU, M. N. Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe_2O_4 samples with potential catalytic properties. **Powder technology**, v. 243, p. 9-17, 2013.

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

FEREIDOONI, L.; MEHRPOOYA, M. Experimental assessment of electrolysis method in production of biodiesel from waste cooking oil using zeolite/chitosan catalyst with a focus on waste biorefinery. **Energy Conversion and Management**, v. 147, p. 145-154, 2017.

FU, J; CHEN, L; LV, P; YANG, L; YUAN, Z. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. **FUEL**, v. 154, p. 1–8, 2015.

GAN, S.; NG, H. K.; CHAN, P. H.; LEONG, F. L. Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 67-72, 2012.

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.

GERASIMOV, E. Y.; ISUPOVA, L. A.; TSYBULYA, S. V. Microstructural features of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ solid solutions prepared via Pechini route. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 291–295, 2015.

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.

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

GUILLÉN, M. D.; URIARTE, P. S. Aldehydes contained in edible oils of a very different nature after prolonged heating at frying temperature: Presence of toxic oxygenated α , β unsaturated aldehydes. **Food Chemistry**, v. 131, p.915-926, 2012.

HAJALILOU, A.; HASHIM, M.; KAMARI, H. M. Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.64}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized by high-energy milling and subsequent heat treatment. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 3, p. 1709-1718, 2015.

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

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.

HU, P.; YANG, H.-B.; PAN, D.-A.; WANG, H.; TIAN, J.-J.; ZHANG, S.-G.; WANG, X.-F.; VOLINSKY, A. A. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, v. 322, n. 1, p. 173-177, 2010.

JAIN, J.; JAIN, A. Displacement measurement and its application in interframe image coding. **IEEE Transactions on communications**, v. 29, n. 12, p. 1799-1808, 1981.

JUDITH VIJAYA, J.; SEKARAN, G.; BOUOUDINA, M. Effect of Cu^{2+} doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of MnFe_2O_4 particles/sheets/flakes-like nanostructures. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 15–26, 2015.

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

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO₂-TiO₂/SO-24 as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 81, 2015.

KESAVAMOORTHY, R.; RAJA, C. R. Studies on the Properties of Manganese Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 29, n. 11, p. 2729-2734, 2016.

LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. **Chem Soc Rev**, v. 43, n. 22, p. 7887-916, 2014.

LERTPANYAPORNCHAI, B.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mesostructured Sr and Ti mixed oxides as heterogeneous base catalysts for transesterification of palm kernel oil with methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 789–796, 2015.

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

MAHMOUDI, M.; LYNCH, I.; EJTEHADI, M. R.; MONOPOLI, M. P.; BOMBELLI, F. B.; LAURENT, S. Protein– nanoparticle interactions: opportunities and challenges. **Chemical reviews**, v. 111, n. 9, p. 5610-5637, 2011.

MANDOLESI DE ARAÚJO, C. D.; DE ANDRADE, C. C.; DE SOUZA E SILVA, E.; DUPAS, F. A. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 445-452, 2013.

MAPOSSA, A. B. **Catalisadores eterogêneos a base de Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ na reação de esterificação para produção de biodiesel**. 2016. 101f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciencia e Engenharia de materiais. Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; DINIZ, V. C. S.; SILVA, M. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Síntese e caracterização do ferros spinélio Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe₂O₄: avaliação de desempenho na esterificação metélica e etélica. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 223-232, 2017.

MEIER, T. W.; CRIPA, F. B.; FEROLDI, M.; CREMONEZ, P.; SCHNEIDER, L.; BONASSA, G.; TELEKEN, J. G. Avaliação da produção de ésteres metélicos e glicerol a partir das misturas de óleo residual, de soja e de canola. **Revista Tecnológica**, p. 73-81, 2015.

MISHCHENKO, I.; CHUEV, M.; KUBRIN, S.; LASTOVINA, T.; POLYAKOV, V.; SOLDATOV, A. Continual model of magnetic dynamics for antiferromagnetic particles in analyzing size effects on Morin transition in hematite nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 5, p. 141, 2018.

MICHOT, L. J.; BIHANNIC, I.; THOMAS, F.; LARTIGES, B. S.; WALDVOGEL, Y.; CAILLET, C. L.; THIEME, J.; FUNARI, S. R. S.; LEVITZ, P. Coagulation of Namontmorillonite by inorganic cations at neutral pH. A combined transmission X-ray microscopy, small angle and wide angle X-ray scattering study. **Langmuir**, v. 29, n. 10, p. 3500-3510, 2013.

MILLI, B. B.; GRIPA, D. C.; SIMONELLI, G.; MARTINS, M. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. **Enciclopedia Biosfera. Centro Científico Conhecer-Goiânia**, v. 7, n. 12, 2011.

Ministério de Minas e Energia (MME). 2018. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/>>.

MIRKAZEMI, S.; ALAMOLHODA, S.; GHIAMI, Z. Erratum to: Microstructure and Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Nano-sized Powders Prepared by Sol-Gel Auto-combustion Method with CTAB Surfactant. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 28, n. 5, p. 1551-1558, 2015.

MOECKE, E. H. S.; WERNER, S. M.; GELSLEICHTER, Y. A.; DE AVILA, A. F. A.; DA SILVEIRA, T. C. Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado e o empoderamento da comunidade. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 1, n. 1, p. 33-40, 2012.

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

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido Challenges of catalysis acidity in solids. **Química nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

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

MUCIÑO, G. G.; ROMERO, R.; RAMÍREZ, A.; MARTÍNEZ, S. L.; BAEZA-JIMÉNEZ, R.; NATIVIDAD, R. Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 138, p. 143-148, 2014.

NASCIMENTO, D. R.; NETO, O. S.; DA CONCEIÇÃO, L. R. V.; DA COSTA, C. E. F.; DA ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. Determinação de Resíduo de Carbono em Misturas de Diesel/Biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 6, n. 4, p. 911-923, 2014.

NEIVA, L. S. et al. Produção de gás de síntese sobre catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ modificados com Fe₂O₃. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 5.2, p. 12-23, 2010. ISSN 1809-8797.

OLHERO, S. M.; SOMA, D.; AMARAL, V. S.; BUTTON, T. W.; ALVES, F. J.; FERREIRA, J. M. Co-precipitation of a Ni–Zn ferrite precursor powder: Effects of heat treatment conditions and deagglomeration on the structure and magnetic properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2469-2476, 2012.

OLIVEIRA, R.; MACHADO, P.; RAMALHO, H.; RANGEL, E.; SUAREZ, P. Acylation of epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and biologic activity of the product. **Industrial Crops and Products**, v. 104, p. 201-209, 2017.

OLIVEIRA, K. G. de. Obtenção de antioxidantes naturais e aplicação em misturas de diesel e biodiesel sintetizado a partir das oleaginosas de soja e algodão. 2017. 87f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

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

PAULUK, S. Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zircônitas a partir dos sistemas ZrSiO₄-Co₃O₄ e ZrSiO₄-Cr₂O₃ utilizando o método de Rietveld. Dissertação de Mestrado.Sc. Química Aplicada, Ponta Grossa, 2008.

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. SnSO₄as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2014.

PINHO M. M., D.; SUAREZ A. Z., P. From Peanut Oil to Biodiesel- History and Brazilian Policyfor the Energetic Use of Fats and Oils. **Revista virtual de química**, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

PINTO, V.; FARIAS, P.; SOUZA, L.; SANTOS, A. Influência Da Degradação Fototermoxidativa Nas Propriedades De Biocombustíveis De Sebo Bovino. **HOLOS**, v. 31, n. 3, p. 65, 2015.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M.; MUNIZ-WYPYCH, A.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quim**, v. 9, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBEL, R. L.; BORRÉ, L. B. Biodiesel Production from Fatty Acids of Refined Vegetable Oils by Heterogeneous Acid Catalysis and Microwave Irradiation. **Química nova**, 2015.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v. 22, p.151-152, 1967.

ROCHA, Elisiane Dantas. **Síntese e caracterização de novos produtos a partir de glicerina para uso na agricultura**. 2016. 74 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2016.

RODRIGUES, J. B.; MORAIS, C. S. D.; NETO, J. E. S.; SILVA, S. P. D. Uma abordagem do tema biodiesel no ensino médio utilizando uma situação-problema. **Dynamis**, v. 21, n. 1, p. 44-61, 2015.

ROHMAN, A.; ERWANTO, Y.; MAN, Y. B. C. Analysis of pork adulteration in beef meatball using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Meat Science**, v. 88, n. 1, p. 91-95, 2011.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Exploratory Analysis Applied to Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (Atr-Ftir) of Biodiesel/Diesel Blends. **Química Nova**, 2014.

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.

SANTOS, M. X.; SILVA, J. G. F. D. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **Rev. Eletrônica Mestr. Educ. Ambiental**, v. 33, n. 1, p. 299-306, 2016.

SANTOS, P. T. A.; ARAÚJO, P. M. A. G.; SILVA, A. S.; SILVA, F. N.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação catalítica dos espinélios $ZnAl_2O_4$ e $ZnAl_{1,9}Eu_{0,1}O_4$ na transesterificação metílica do óleo de soja. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 110-117, 2015.

SCHONS, J. I.; PATEL FIORI, K.; BRITO RIBEIRO, E.; ANDRIGHETTI, C. R.; NOGUEIRA, R.; MENDES DE SOUSA VALLADÃO, D. Extração assistida por ultrassom e caracterização do óleo da astanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* HBK). **Interciencia**, v. 42, n. 9, 2017.

SEVERGNINI, K. Influência da cadeia produtiva nas características físicas e químicas do biodiesel. **Unoesc & Ciência - ACET**, v. 5, n. 2, p. 189-196, 2014.

SHAH, E.; MAHAPATRA, P.; BEDEKAR, A. V.; SONI, H. P. Immobilization of *Thermomyces lanuginosus* lipase on ZnO nanoparticles: mimicking the interfacial environment. **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 26291-26300, 2015.

SILVA, A. L.; DANTAS, J.; VASCONCELOS, E. V.; ALBUQUERQUE, I. L. T.; COSTA, A. C. M. F. Ferros spinélio Ni-Zn como Catalisador na Esterificação de Materiais Graxos de Baixa Qualidade para Produção de Biodiesel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos** v. 12, n. 3, p. 212-218, 2017.

SILVA, F. N.; MOURA, T. F. B.; SILVA, A. S.; PALLONE, E. M. J. A.; COSTA, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 402-412, 2017.

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 spinélio inverso avaliação da forma de aquecimento. **Cerâmica**, v. 3, p. 151–157, 2011.

SMITH, G. V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. Academic Press, 1999. ISBN 008052480X.

TALUKDER, M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel via Enzymatic Hydrolysis Followed by Chemical Esterification. **Energy & Fuels**, v.24, p.2016–2019. 2010.

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.

TESSIER, F.; RAY, E.; CHEVIRÉ, F.; LEMAÎTRE, L.; BONNIER, F.; BAZER-BACHI, D.; LECOCQ, V. Transesterification of vegetable oils by AlPO_xN_y heterogeneous catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 253-264, 2016.

V. C. S. DINIZ, R. H. G. A. K., D. R CORNEJO, A. C. F.M COSTA. Estudo microestrutural e magnético de ferritas Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ sinterizadas por energia de micro-ondas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 3, p. 157-161, 2014.

VANIM, J. A. **Alquimistas e químicos: o passado, o presente e o futuro**. São Paulo, Ed. Moderna, 12. ed., 1999.

VEENA, M.; SOMASHEKARAPPA, A.; SHANKARAMURTHY, G. J.; JAYANNA, H. S.; SOMASHEKARAPPA, H. M. Effect of 60Co gamma irradiation on dielectric and complex impedance properties of Dy³⁺ substituted Ni–Zn nanoferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, v. 419, p. 375-385, 2016.

VEIGA, P. M.; LUNA, A. S.; DE FIGUEIREDO PORTILHO, M.; DE OLIVEIRA VELOSO, C.; HENRIQUES, C. A. Zn,Al-catalysts for heterogeneous biodiesel production: Basicity and process optimization. **Energy**, v. 75, p. 453-462, 2014.

VERMA, A.; GOEL, T.; MENDIRATTA, R.; KISHAN, P. Magnetic properties of nickel–zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic materials**, v. 208, n. 1, p. 13-19, 2000.

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

VIEIRA, D. A.; SANTOS, M. P.; COSTA, A. C. F. M.; SOUZA, C. P. Ni-Zn Ferrite Core Characterization for Magnetic-based Energy Harvesting Application. **IEEE Latin America Transactions**, v. 14, n. 9, p. 4070-4075, 2016.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34-42, 2014.

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 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Pr_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles synthesized via sol–gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 639, p. 626–634, 2015.

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.

ZHANG, Y.; STANGLE, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. **Journal of materials research**, v. 9, n. 8, p. 1997-2004, 1994.

ZHAO, D. L.; LV, Q.; SHEN, Z. M. Fabrication and microwave absorbing properties of Ni-Zn spinel ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, n. 2, p. 634–638, 2009.

APÊNDICE A

Calculo de Densidade Real, baseada em dados de DRX.

Para os cálculos de densidade real, foi utilizada a equação genérica (1) que segue:

$$(\% \text{ da fase}^*) \times (\text{densidade da fase}^{**}) \quad (1)$$

*Percentual de fase obtido do refinamento por Rietveld.

**Densidades teóricas baseadas nas fichas cristalográficas do Anexo B.

Para a amostra MR6:

$$(\text{Hematite } 55.873\% \times 5,283) + (\text{Spinel-(Fe,Ni,Zn) } 36.965 \% \times 5,361) + (\text{Zincite } 7.162 \% \times 5,675) = \mathbf{5,3 \text{ g/cm}^3}.$$

Para a amostra MR6_cal:

$$(\text{Spinel-(Fe,Ni,Zn)} 99.545\% \times 5,361) + (\text{Zincite } 0.455\% \times 5,675) = \mathbf{5,4 \text{ g/cm}^3}.$$

Os cálculos de densidade relativa foram conduzidos conforme segue:

Densidade relativa ou gravidade específica é a razão entre a densidade (massa de uma unidade de volume) de uma substância e a densidade de um dado material de referência. Conforme a equação 2:

$$\checkmark = \text{Densidade experimental} / \text{Densidade real calculada} \quad (2)$$

APÊNDICE B

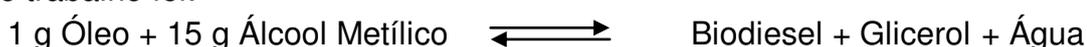
Os cálculos estequiométricos para a reação de transesterificação e Esterificação Simultânea foram desenvolvidos a partir da equação genérica 1.

A estequiometria em função da equação reversível genérica de obtenção do biodiesel via TES, encontra-se expressa a seguir, na Equação genérica 1:



Estequiometria para a reação via rota metílica:

Assim, a estequiometria para a reação via rota metílica, na razão molar adotada neste trabalho foi:



Então, levando em conta a massa molar do óleo de soja (foi considerada a mesma massa para o óleo de fritura) (874,8 g/mol) e a massa molar do álcool metílico (32,04 g/mol), como também considerando 15 moles de metanol e 30 g de óleo de fritura, tem-se:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol (874,80 g/mol)} &= 15 \text{ moles} \times 32,04 \text{ g/mol} \\ 30 \text{ g de ácido graxo} &= X \text{g (CH}_3\text{OH)} \end{aligned}$$

X = 16,48 g de (CH₃OH), na TES rota metílica.

Estequiometria para a reação 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 15 moles de etanol e 30 g de óleo de fritura, tem-se então,

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol (874,80 g/mol)} &= 15 \text{ moles} \times 46,07 \text{ g/mol} \\ 10 \text{ g de ácido graxo} &= X \text{g (C}_2\text{H}_5\text{OH)} \end{aligned}$$

X = 23,70 g de (C₂H₅OH), na TES rota etílica.

ANEXO A

1. Índice de acidez de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63)

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessário, para neutralizar os ácidos livres presentes em um grama de óleo ou gordura. A acidez livre de uma gordura decorre da hidrólise parcial dos glicerídeos, por isso não é uma constante ou característica, mas é uma variável que está intimamente relacionado com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz.

O alto teor de acidez, de um óleo bruto, aumenta a perda da neutralização, sendo também indicador de sementes de baixas qualidades, de manuseio e armazenamento impróprios ou de um processamento insatisfatório⁴³.

O procedimento adotado para determinação do índice de acidez é descrito a seguir de forma simplificada. O mesmo está de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63).

Reagentes:

- Solução (1+1) álcool etílico e tolueno P. A.;
- Indicador fenolftaleína 1%;
- Hidróxido de potássio ou de sódio 0,1 mol/L ou 0,01 mol/L (padronizado);
- Biftalato de Potássio.

Técnica:

O índice de acidez foi determinado pesando-se cerca de 1 grama de óleo em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL.

Foi adicionado 10mL da solução (1:1) álcool etílico (C_2H_5OH) e tolueno (C_7H_8) no erlenmeyer contendo óleo e um outro sem amostra (prova em branco).

Em seguida adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyers, para que se possa fazer a titulação com hidróxido de sódio

(NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,01 mol/ L ou 0,1mol/L.

Obs.: Se a solução titulante for NaOH, será necessário multiplicar o valor encontrado por um fator de correção identificado pelo valor = 1,4. Esse fator é a relação da massa molecular do KOH pela massa molecular do NaOH.

Para os cálculos de índice de acidez, utiliza-se a seguinte expressão:

$$I.A. = \frac{(V - PB) \cdot F \cdot M \cdot (56\text{g/mol de KOH) ou (40g/mol de NaOH)}}{P}$$

Onde:

V = volume de NaOH ou KOH gasto pela amostra (mL)

P = massa pesada da amostra em gramas;

F = fator de correção;

PB = volume gasto na prova em branco;

M = molaridade do NaOH ou KOH;

Os testes foram realizados em duplicata.

2. Viscosidade cinemática Segundo a Norma ASTM D445.

A viscosidade cinemática representa a força necessária para que o líquido escoe, ou seja, é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionada ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar, sob determinada temperatura. É o produto do tempo, expresso em segundos, por uma constante (fator do tubo), cuja análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando banho da Julabo, modelo V18, a temperatura de 40 °C e o viscosímetro capilar de vidro Cannon Fenske. O cálculo da viscosidade é dado pela equação 1:

$$u = C \times t \tag{1}$$

Em que:

u = viscosidade cinemática (mm² s⁻¹);

C = constante capilar do viscosímetro (mm² s⁻²);

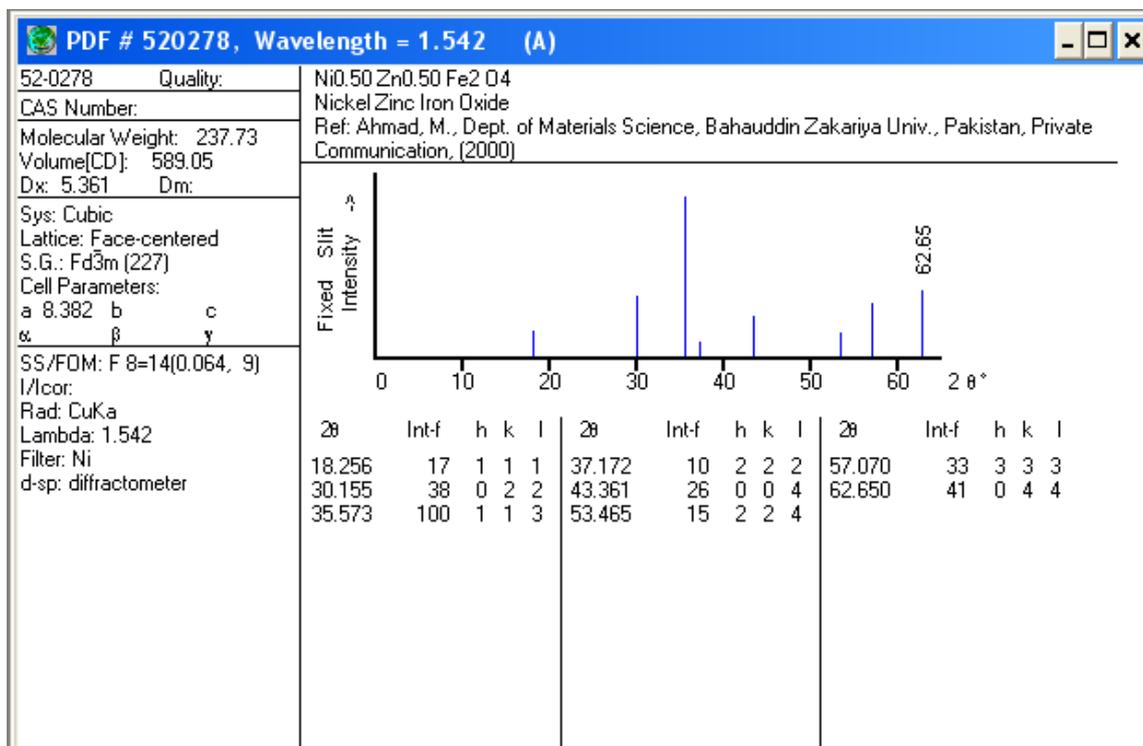
t = tempo (s).

ANEXO B

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			
$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	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/lor.:			
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: $F_8 = 14(0.064, 9)$			
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					

PCPDFWIN - [PDF # 890599, Wavelength = 1.54060 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

89-0599 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 159.69
Volume[CD]: 301.15
Dx: 5.283 Dm:

Sys: Rhombohedral
Lattice: Rhomb-centered
S.G.: R3c (167)
Cell Parameters:
a 5.032 b c 13.733
α β γ

SS/FOM: F29=999(0.001, 29)
I/lor: 3.09
Rad: CuKα1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

Mineral Name:
Iron Oxide

α-Fe₂O₃
Iron Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Sadykov, V.A et al., J. Solid State Chem., 123, 191 (1996)

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
24.169	375	0	1	2	57.670	75	0	1	8	78.843	10	2	2	3
33.193	999	1	0	4	62.491	264	2	1	4	79.552	1	1	3	1
35.656	750	1	1	0	64.050	266	3	0	0	80.650	16	3	1	2
39.333	25	0	0	6	66.092	3	1	2	5	80.801	28	1	2	8
40.896	203	1	1	3	69.676	19	2	0	8	83.062	45	0	2	10
43.542	22	2	0	2	72.045	94	1	0	10	84.612	3	0	0	12
49.506	347	0	2	4	72.371	23	1	1	9	85.012	62	1	3	4
54.126	460	1	1	6	75.271	3	2	1	7	88.648	65	2	2	6
56.201	6	2	1	1	75.515	55	2	2	0					
57.493	27	1	2	2	77.815	23	0	3	6					

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
	56.603	32	1	1	0
Rad.: CuK α 1	λ : 1.540598	Filter: Graph Mono	d-sp: Diff.		
Cut off: 17.7	Int.: Diffract.	I/lor:			
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)					
	62.864	29	1	0	3
	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)				
a: 3.24982(9)	b:	c: 5.20661(15)	A:	C: 1.6021	
α :	β :	γ :	Z: 2	mp:	
Ref: Ibid.					
	81.370	1	1	0	4
	89.607	7	2	0	3
	92.784	3	2	1	0
	95.304	6	2	1	1
	98.613	4	1	1	4
	102.946	2	2	1	2
	104.134	5	1	0	5
	107.430	1	2	0	4
	110.392	3	3	0	0
	116.279	8	2	1	3
	121.572	4	3	0	2
	125.188	1	0	0	6
	133.932	3	2	0	5
	136.520	1	1	0	6
	138.513	2	2	1	4
	142.918	3	2	2	0
Dx: 5.675	Dm:	SS/FOM: F $_{27}$ = 131(.0071, 29)			
ω :	$\eta\omega\beta$: 2.013	$\epsilon\gamma$: 2.029	Sign: + 2V:		
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504					
Color: Colorless					
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 28 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). $\sigma(I_{obs}) = \pm 0.01$. 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.					

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

