

Síntese e caracterização do ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica

(Synthesis and characterization of $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel: performance evaluation for methyl and ethyl esterification)

A. B. Mapossa^{1,2,3*}, J. Dantas¹, V. C. S. Diniz¹, M. R. Silva⁴, R. H. G. A. Kiminami⁵, A. C. F. M. Costa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais,

Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58109-970

²Institute of Applied Materials, Department of Chemical Engineering, University of Pretoria, Private Bag X20, Hatfield 0028, Pretoria, South Africa

³Curso de Química, Departamento de Ciências Naturais, Universidade Pedagógica de Moçambique, Delegação de Manica, R. da Zâmbia 246, Chimoio, Moçambique

⁴Departamento de Física, Universidade Federal de Itajubá, CP 50, Itajubá, MG, Brasil 37500-903

⁵Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

*mapossabenjox@gmail.com

Resumo

O ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ foi sintetizado por reação de combustão e seu desempenho catalítico na reação de esterificação metílica e etílica do óleo de soja foi investigado. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, análise de refinamento, espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, análise textural, microscopia eletrônica de varredura, densidade por picnometria de hélio, análise granulométrica, análise termogravimétrica, medidas magnéticas e testes catalíticos. A síntese foi eficiente obtendo o ferroespínélio com fase única $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, com tamanho de cristalito de 20 nm, elevada área superficial (86 m²/g) e magnetização de saturação de 18 emu/g. O ferroespínélio possibilitou atividade catalítica promissora em ambas as condições reacionais estudadas, sendo mais ativo na conversão do óleo de soja em biodiesel na esterificação metílica apresentando conversão média de 93,9±2,8%.

Palavras-chave: reação de combustão, atividade catalítica, esterificação, biodiesel.

Abstract

$Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel was synthesized by combustion and its catalytic performance in methyl and ethyl esterification of the soybean oil was investigated. The samples were characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement analysis, energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, textural analysis, scanning electron microscopy, density by picnometry, particle size analysis, thermogravimetric analysis, magnetic measurements, and catalytic tests. The synthesis was efficient resulting in a ferrosphenel with single phase $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ with crystallite size of 20 nm, high surface area (86 m²/g) and saturation magnetization of 18 emu/g. The ferrosphenel had promising catalytic activity in both reaction conditions studied, being more active in the conversion of soybean oil to biodiesel in methyl esterification with an average conversion of 93.9±2.8%.

Keywords: combustion reaction, catalytic activity, esterification, biodiesel.

INTRODUÇÃO

Recentemente, devido ao esgotamento dos recursos fósseis e ao aumento das preocupações ambientais, muitos estudos estão à procura de combustíveis limpo e/ou renováveis para complementar e substituir os combustíveis fósseis tradicionais. O biodiesel é considerado como um dos potenciais combustíveis alternativos, uma vez que contém menos enxofre e aproximadamente carbono neutro, é renovável e biodegradável [1-3]. O biodiesel é geralmente produzido por transesterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos, mas o processo de esterifica-

ção tem sua importância por ser um processo alternativo que possibilita a utilização de matérias-primas ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal, como banha ou sebo [4-6]. Os catalisadores ácido/base heterogêneos são econômicos e benéficos ao meio ambiente, porque eles podem ser recuperados e reutilizados em reações catalíticas para produção do biodiesel [7-10]. Especialmente, os catalisadores de óxidos do tipo ferroespínélio têm atraído muitas pesquisas devido às suas propriedades magnéticas que possibilitam a facilidade de recuperação e sua reutilização

[11, 12]. A literatura específica sobre a utilização de óxidos ferroespínélio em reações catalíticas para produção de biodiesel ainda é pouco reportada, porém alguns trabalhos destacam sua aplicação com elevada atividade.

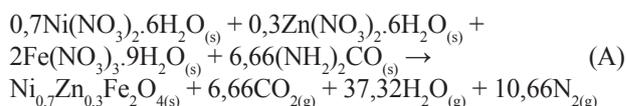
Sankaranarayanan *et al.* [11] estudaram as propriedades catalíticas de várias ferritas tipo AB_2O_4 , sintetizadas por coprecipitação, onde $A = Co, Ni, Cu$ e Zn e $B = Fe$ mediante a transesterificação de óleos vegetais com metanol para produzir ésteres graxos monoácido (biodiesel). Os resultados revelaram que o $ZnFe_2O_4$ pode ser um catalisador sólido adequado para a transesterificação de óleo de fritura e óleo do pinhão manso, além de poder ser muitas vezes reutilizável com conversão de 100%. Xue *et al.* [12] estudaram os catalisadores heterogêneos à base de $CaFe_2O_4$ - $Ca_2Fe_2O_5$, preparados por método de coprecipitação e posterior calcinação. Ambos os catalisadores foram utilizados para a transesterificação catalítica de óleos de soja e de pinhão manso para biodiesel. A maior conversão em biodiesel foi obtida a partir do óleo de soja, que foi de 85,45%. Zhang *et al.* [13] sintetizaram o catalisador $CaO/CoFe_2O_4$ pelo método hidrotérmico e aplicaram para a transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel. Os resultados mostraram que o catalisador de $CaO/CoFe_2O_4$ teve melhor atividade catalítica quando foi comparado com $CaO/ZnFe_2O_4$ e $CaO/MnFe_2O_4$ com rendimento de 87,4% de biodiesel. Além disso, $CaO/CoFe_2O_4$ é um catalisador magnético forte, que pode ser facilmente separado por campo magnético depois da transesterificação e reciclado para a produção de biodiesel. Baskar e Aiswarya [14] estudaram o óxido de zinco dopado com cobre como catalisador heterogêneo para transesterificação metálica do óleo de fritura em biodiesel. A condição reacional para síntese do biodiesel foi: concentração nanocatalisadora de 12%, relação óleo/álcool de 1:8, 55 °C e 50 min. Os resultados obtidos revelaram um ótimo rendimento máximo de biodiesel de 97,71%. Liu *et al.* [15] avaliaram o catalisador heterogêneo ($MgFe_2O_4/CaO$) para a síntese de biodiesel com óleo de soja e metanol na reação de transesterificação. Esse catalisador foi considerado excelente com rendimento de biodiesel de 98,3%. O catalisador foi recuperado simplesmente por um magneto externo convencional e reciclado após a conclusão da reação, e não houve diminuição significativa da atividade catalítica.

Para obtenção desses ferroespínélios várias técnicas de síntese química se destacam, por exemplo, sol-gel, coprecipitação, micro-ondas e reação de combustão. Entre as várias técnicas de produção desses materiais, a síntese por reação de combustão mostra-se promissora por possibilitar a produção de nanomateriais em escala piloto com produção de 10 a 200 g/batelada [16-20]. Na área de catálise para biodiesel essa técnica tem sido viável para preparação de catalisadores, pois é rápida, reprodutível, possibilita a obtenção de nanomateriais sem etapas de calcinação intermediária e tem alcançado resultados de conversão em reações de esterificação e transesterificação promissores no aspecto científico e tecnológico. Há que se ressaltar ainda que o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos magnéticos para a obtenção de biodiesel é um grande desafio para as indústrias químicas e centros de pesquisas, os quais procuram desenvolver novos

materiais que sejam seletivos, de fases altamente dispersas, que resultem em altas conversões, possuam superfícies ativas e além do mais sejam facilmente recuperáveis. Neste contexto, propôs-se nesse trabalho sintetizar o catalisador ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ por reação de combustão e avaliar seu desempenho catalítico na reação de esterificação metálica e etílica do óleo de soja para produção de biodiesel. Para esse fim, a síntese foi conduzida usando um reator cônico projetado para produção de 10 g/batelada de nanomateriais e o produto reacional foi caracterizado quanto à estrutura, morfologia, comportamento térmico e magnético visando entender a influência dessas propriedades na conversão catalítica.

EXPERIMENTAL

O ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ foi preparado pelo método de combustão via fase líquida, usando como reagentes oxidantes os nitratos metálicos $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 98%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Vetec, 97%) e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Vetec, 99%), e como reagente redutor (combustível) a ureia $[(NH_2)_2CO]$ (Vetec, 97%). A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculado de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível, coeficiente estequiométrico = 1 [17, 18]. Por se tratar de uma combustão completa, a reação estequiométrica ($\Phi=1$) do ferroespínélio seguiu a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero, onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos foi considerado oxidar completamente o combustível presente na mistura [19]. Com base nisto, teve-se para o ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ a seguinte equação química:



A quantidade estequiométrica dos nitratos metálicos com a ureia foi inicialmente misturada em um recipiente de aço inoxidável acoplado a um reator cônico (temperatura máxima em torno de 600 °C) [20], onde a autoignição (combustão) ocorreu. Deve-se ressaltar que o recipiente foi projetado para produzir nanomateriais em torno de 10 g/batelada, mas a quantidade final depende do sistema cerâmico a ser produzido, pois é um processo exotérmico e depende da característica intrínseca de cada componente presente na composição química da fase de interesse. Os parâmetros reacionais como a temperatura máxima da chama de combustão ($T_{máx}$), temperatura inicial da reação (T_i), tempo reacional (t_r), tempo de chama de combustão (t_{ch}) e o rendimento reacional foram determinados. Para aferição da temperatura usou-se um pirômetro infravermelho (Raytek, RAYR3I, ± 2 °C). O início da aferição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da aferição da temperatura de reação foi obtida 5 s após se observar cessar a chama da combustão. O pirômetro possui precisão para

medir temperaturas no intervalo de 250 a 1700 °C e o mesmo registrou automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido usando um cronômetro digital (Technos).

O produto final (ferrospinelio $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) foi peneirado em malha 325 mesh ABNT (abertura de 45 μm). Para se obter uma melhor precisão dos resultados de caracterização e avaliar a reprodutibilidade do material sintetizado, a aferição da temperatura e do tempo de combustão, assim como os resultados dos ensaios de difração de raios X, fluorescência de raios X, medidas magnéticas e testes catalíticos foram reportados em triplicata, sendo designados por I, II e III para 1ª, 2ª e 3ª reação, respectivamente. A massa do produto resultante da reação (M_r) também foi medida utilizando uma balança digital (AS 500C) de quatro casas decimais. Em seguida foi calculado o rendimento reacional com base na relação entre a quantidade realmente obtida de produto e a quantidade teoricamente calculada, ambas as quantidades estimadas em massa, segundo a equação:

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

onde, $M(r)$ é a quantidade de produto produzida por reação química da síntese da ferrita e $M(t)$ é a quantidade máxima do produto esperada ser produzida em reação química da síntese perfeitamente balanceada.

A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro (Bruker, D2Phaser), radiação $\text{CuK}\alpha$, com a varredura de 15 a 70° e 0,016° de passo. A identificação da fase e o tamanho de cristalito (calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade, d_{311} , do espinélio por meio da deconvolução do pico de difração secundário do cério policristalino utilizando-se a equação de Scherrer [21]) foram obtidos usando-se o software *Diffra^{plus} Suite Eva*. Depois foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld, usando o programa *Diffra^{plus} Topas v. 4.2*, sendo possível assim determinar a quantidade de fase presente na amostra sintetizada. O método Rietveld tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isso é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida; este 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 minimizado pelo programa é dado pela equação proposta por Rietveld [22]:

$$S_y = \sum_i w_i (I_{\text{Obs}} - I_{\text{Calc}})^2 \quad (\text{C})$$

onde, I_{Obs} e I_{Calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e $w_i = 1/I_{\text{Obs}}$.

A análise semiquantitativa dos elementos presentes foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no equipamento EDX-720 da Shimadzu. A porcentagem teórica ou a composição centesimal dos elementos (zinco, níquel, ferro e oxigênio) foi

determinada de acordo com os cálculos estequiométricos da massa atômica das substâncias (por exemplo, $\% \text{Zn} = 0,3 \cdot M_{\text{Zn}} / M_{\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4} \cdot 100$, onde M é a massa molecular da substância). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos usando um espectrômetro Shimadzu Spectrum BX, Perkin Elmer, com comprimento de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. A determinação da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Foi utilizado o equipamento Nova 3200, Micromeritics. Para esse ensaio a amostra foi tratada a 300 °C durante 3 h em fluxo de nitrogênio. Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a equação proposta por Reed [23], considerando a partícula esférica e sem rugosidade:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D \cdot S_{\text{BET}}} \quad (\text{D})$$

onde, D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é a área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), D é a densidade teórica (g/cm^3) e 6 é o fator calculado experimentalmente. A densidade utilizada foi de 5,340 g/cm^3 para o espinélio (Ni,Zn) Fe_2O_4 obtida do arquivo padrão ICSD 18-4163.

A morfologia das amostras foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Shimadzu SuperScan SS500, e a densidade experimental foi obtida com base no método de picnometria de gás de hélio usando o equipamento Quantachrome, UPYC 1200. A análise granulométrica foi realizada no analisador de nanopartículas SZ-100 (Horiba) operando na faixa de 10 a 10000 nm. Para o ensaio, 0,10 g da amostra foram dispersos em uma solução contendo 100 mL de água destilada, 0,58 mg de NaCl (eletrólito 1:1) e 1% (1 mL) de Ludox TM 50 (padrão comum de verificação para o referido instrumento) para manter as partículas em suspensão durante a análise. A análise termogravimétrica foi realizada em uma termobalança, Shimadzu TGA-60, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura ambiente até 1000 °C. A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), mod. 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente.

O ferrospinelio $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado foi testado nas reações de esterificação do óleo de soja em presença de metanol e etanol em triplicata, realizadas num reator de aço inoxidável fechado com um condensador de refluxo e um agitador magnético. Para as reações foram utilizadas as seguintes condições reacionais: 10 g de óleo de soja, temperatura de 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. Essas condições permitiram transformar o óleo de soja em biodiesel (ésteres metílicos e etílicos). Deve-se salientar que para acidificar o óleo de soja foi utilizada a relação molar de óleo de soja/ácido oleico de 0,85:0,15. A agitação e o aquecimento da

reação de esterificação foram promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética, Ika C-MAG HS 7. Depois da reação, o catalisador foi separado por campo magnético e os componentes (éster metílico e etílico, água e pequenas quantidades de glicerol) foram separados por decantação e submetidos à centrifugação para promover total separação dos componentes via sedimentação. A análise do biodiesel foi feita em cromatográfico a gás, Varian 450c, com detector de ionização de chamas e coluna capilar de fase estacionária, Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15 m x 0,32 mm x 0,45 m).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante as sínteses foram feitas a aferição do tempo de chama e temperatura de combustão para três reações do ferroespínélio em estudo (Fig. 1). Pôde-se observar que em todas as reações o comportamento do perfil de temperatura em função do tempo reacional obtido foi semelhante, ou seja, inicialmente a reação procedeu com oscilações na temperatura até atingir a temperatura de ignição, a partir da qual se verificou um crescimento brusco alcançando a temperatura máxima de combustão. Observou-se que as reações I, II e III tiveram as temperaturas máximas de 660, 630 e 683 °C, respectivamente. Isso indicou a reprodutibilidade das reações do produto. Com base nas aferições em triplicata obteve-se uma temperatura e tempo médio de chama de combustão de 657 ± 27 °C e 28 ± 5 s, respectivamente. A massa reacional foi de $14,7 \pm 2,6$ g e o rendimento da reação foi de 62,2%.

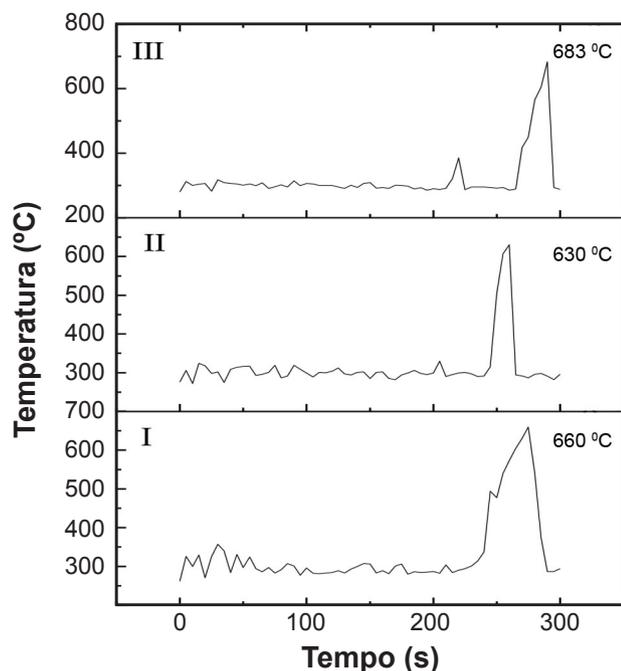


Figura 1: Temperatura em função do tempo reacional para o ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: I - 1ª reação; II - 2ª reação e III - 3ª reação.

[Figure 1: Temperature as a function of reaction time for the $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosipinel: I - 1st reaction; II - 2nd reaction and III - 3rd reaction.]

A Fig. 2 ilustra os resultados de difração de raios X em triplicata do ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Pôde-se observar a formação da fase única cristalina do tipo espínélio inverso, grupo espacial Fd3m, de acordo com o arquivo padrão ICSD 18-4163, para o produto das três reações do ferroespínélio, mostrando boa coerência nos resultados e reprodutibilidade da síntese. Nos três difratogramas os picos foram bem definidos e com grande largura basal, indicando que o material produzido foi cristalino e formado por partículas nanométricas. Este comportamento também foi observado em [24] quando foi estudado o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,0$ a $1,0$) sintetizado pelo método de combustão usando ácido acético hidratado como combustível e 25% de hidróxido de amônio, e em [25] quando foi preparado o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,0$ a $0,7$) pelo método de mistura de óxidos convencional no estado sólido.

A Fig. 3 ilustra o difratograma de raios X refinado com auxílio do software Topas v. 4.2 para o ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Pelo refinamento o valor calculado do parâmetro de rede foi de 8,394 Å, valor próximo ao teórico de 8,368 Å e também próximo ao parâmetro da rede de 8,35 Å observado em [26], quando foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas da ferrita Ni-Zn sintetizada por

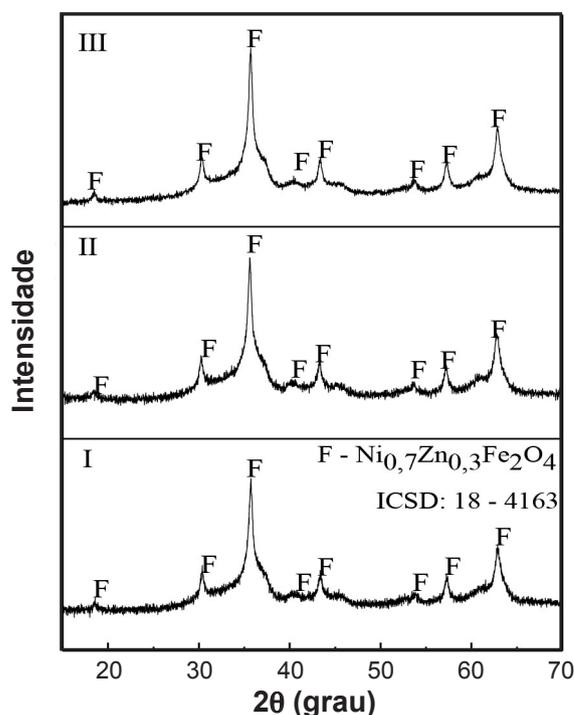


Figura 2: Difratogramas de raios X do ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: I - 1ª reação; II - 2ª reação e III - 3ª reação.

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosipinel: I - 1st reaction; II - 2nd reaction and III - 3rd reaction.]

técnica de coprecipitação. No refinamento, o difratograma do material foi ajustado com um GOF de 1,27 e 100% da fase do ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$, mostrando que houve precisão no resultado, ou seja, o difratograma padrão foi muito próximo ao difratograma experimental sintetizado por reação de combustão, visto que quanto menor é o valor de

GOF melhor é o refinamento. Assim, pôde-se admitir que o produto sintetizado por reação de combustão no recipiente de aço inoxidável projetado para produção de 10 g/batelada apresentou formação apenas de uma única fase.

O tamanho de cristalito estimado a partir dos dados de difração das três reações foram 21, 19 e 20 nm para a 1ª, 2ª e 3ª reação, respectivamente, tendo valor de tamanho de cristalito médio com seu respectivo desvio padrão de 20 ± 1 nm. Esse valor definiu o material como nanométrico (≤ 100 nm) e foi próximo ao valor do tamanho de cristalito de 18,6 nm relatado em [27], quando foi estudada a síntese da ferrita $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ obtida por método de combustão utilizando um cadinho de sílica vítrea e fonte de aquecimento uma placa cerâmica com produção apenas de 2 g por reação. Também foi semelhante ao valor de 18 nm reportado em [28], quando foi preparado o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x=0,0$ a $1,0$) usando o método de moagem de alta energia, e semelhante ao valor de 17,6 nm reportado em [29], quando foi investigado o sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x=0,0$ a $0,5$) sintetizado por método de mistura de óxidos convencional por reação em estado sólido.

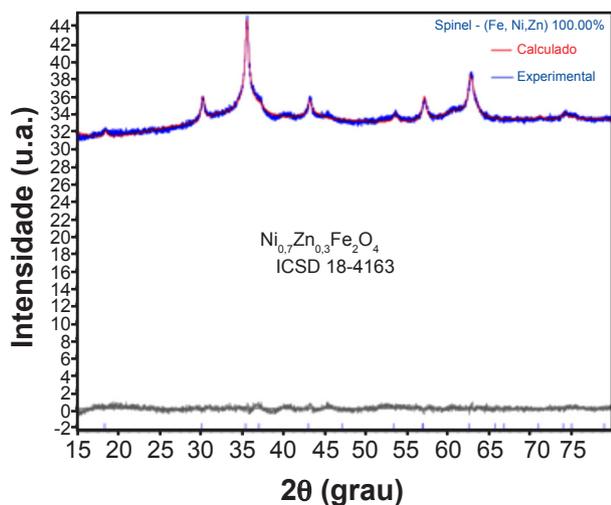


Figura 3: Difratoograma de raios X refinado para o ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ obtido na 1ª reação - amostra I.

[Figure 3: Refined X-ray diffraction pattern of $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel obtained in the 1st reaction - sample I.]

A Tabela I ilustra os valores experimentais e teóricos da análise semiquantitativa dos elementos presentes no ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ determinados por EDX. Observou-se que os valores experimentais dos elementos ferro, níquel, zinco e oxigênio foram próximos aos valores

teóricos. Verificou-se para o zinco uma pequena variação de 1,38% da porcentagem experimental em relação à teórica, o que pode ser devido às características intrínsecas do zinco, pois este apresenta uma maior facilidade de volatilização em altas temperaturas. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos, como [30], quando foi estudada a diferença das técnicas de sinterização em micro-ondas e convencional nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas no processamento de ferrita $Ni_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ preparada pelo método convencional hidrotermal, e [31], quando foi estudado o efeito do Fe_2O_3 nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas Mn-Zn obtido por método de combustão.

A Fig. 4 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 586 e 459 cm^{-1} características da estrutura do espínélio: a primeira banda ν_1 (Zn-O) menos intensa correspondente às vibrações nos sítios octaédricos e a segunda banda ν_2 mais intensa corresponde às vibrações nos sítios tetraédricos (Ni-O). Essas bandas foram também observadas em materiais com estrutura de ferritas tipo espínélio em [32] em aproximadamente 600 e 400 cm^{-1} , quando foi estudada a influência do pH sobre a morfologia e propriedades magnéticas da ferrita de cobalto dopada com lítio sintetizada pelo método sol-gel, e em [33, 34] na faixa de 590 a 600 cm^{-1} , quando foram sintetizadas ferritas magnéticas baseadas em cobalto, níquel, cobre e zinco

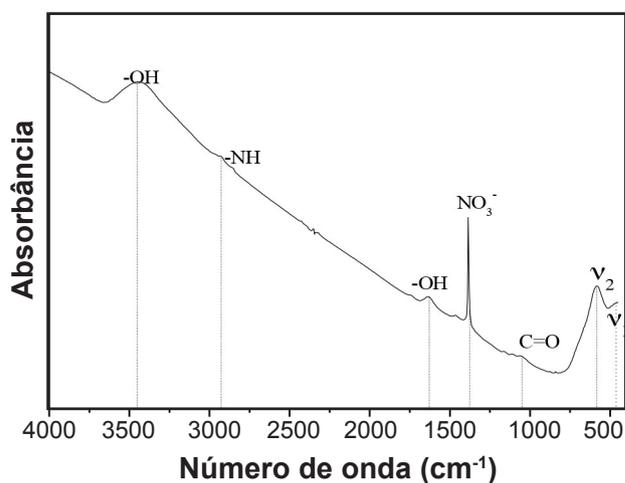


Figura 4: Espectro no infravermelho do ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.

[Figure 4: FTIR spectrum for $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel.]

Tabela I - Percentuais dos elementos determinados por EDX para o ferroespínélio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$.
[Table I - Percentages of elements determined by EDX for $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel.]

Elemento	I (%)	II (%)	III (%)	Média experimental (%)	Teórico (%)
Fe	48,17	47,90	47,99	$48,02 \pm 0,13$	47,25
Ni	16,68	17,69	17,61	$17,32 \pm 0,62$	17,38
Zn	7,13	7,23	7,21	$7,19 \pm 0,05$	8,29
O	26,96	27,16	27,19	$27,12 \pm 0,15$	27,06

utilizando o método de micro-ondas/hidrotermal. Outras bandas foram também observadas em 3456 e 1637, 2936, 1383 e 1054 cm^{-1} , características dos grupos -OH, -NH, -NO₃⁻ e C=O provenientes da água livre ou absorvida, dos nitratos metálicos que não foram completamente eliminados durante a combustão e do agente complexante (ureia), respectivamente.

A Fig. 5 ilustra a isoterma de adsorção/dessorção. Segundo a classificação recomendada pela IUPAC, este comportamento de isoterma é do tipo II, típica de materiais mesoporosos, cuja principal característica é a existência de uma histerese, e a ausência de limitação de adsorção de nitrogênio em valores elevados de P/P_0 [35]. Com relação ao ciclo de histerese, o ferroespinelho apresentou curva classificada como H2, que é caracterizada por apresentar diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção sofridos pelos materiais adsorventes [35, 36]. Esta curva apresenta um patamar para valores de P/P_0 entre 0 e 0,4 e depois um ramo de histerese na região de elevada pressão relativa com declividade bastante acentuada, demonstrando assim a formação de multicamadas e a presença de mesoporos interpartículas, ou seja, poros que se originaram em virtude da aglomeração de pequenos cristallitos [36]. Mediante a análise de adsorção foram determinados os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristallito (T_c), cujos valores foram 86 m^2/g , 13 nm, 0,189 cm^3/g , 3,9 nm e 0,67, respectivamente. Como a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristallito foi menor que 1, isso indicou que as partículas foram monocristalinas, ou seja, um cristal por partícula e que o produto possuiu característica nanométrica. O fato do tamanho de cristallito ser inferior ao tamanho de partícula calculado pelo BET ocorreu porque durante o cálculo do tamanho de cristallito se considerou à meia altura a largura dos picos de difração, enquanto o tamanho de partícula por BET considerou o produto como um todo e que as partículas foram esféricas e sem rugosidade.

A Fig. 6 ilustra as imagens de MEV do $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado. Pôde-se notar a presença de aglomerados

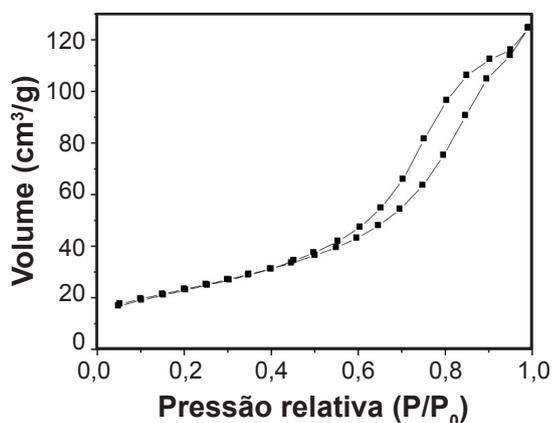


Figura 5: Isotherma de adsorção/dessorção do ferroespinelho $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
[Figure 5: Adsorption/desorption isotherm of $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrous spinel.]

irregulares no formato de blocos e apresentando larga faixa de tamanho, com aglomerados de tamanho inferior a 1 μm como também aglomerados de tamanho superior a 10 μm (Fig. 6a). Mediante a Fig. 6b, verifica-se que esses aglomerados foram constituídos por partículas pequenas (inferiores a 500 nm de tamanho) possivelmente interligadas por forças fracas e com porosidade interpartículas. Essa característica favoreceu a formação nanopartículas de elevada área de superfície. Nos estudos [37, 38], sobre as propriedades elétricas de titanato de bário obtido quimicamente e melhorado por moagem por atrição, também foi relatado esse comportamento, ou seja, que o elevado nível de aglomeração aparece principalmente em materiais preparados quimicamente e surge por consequência da formação de muitas partículas primárias (nanopartículas) que tendem a interligar-se fracamente.

A densidade experimental obtida por piconometria de

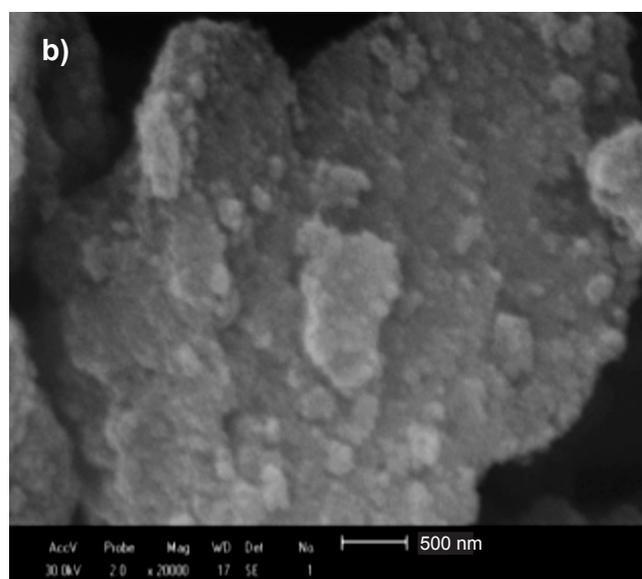
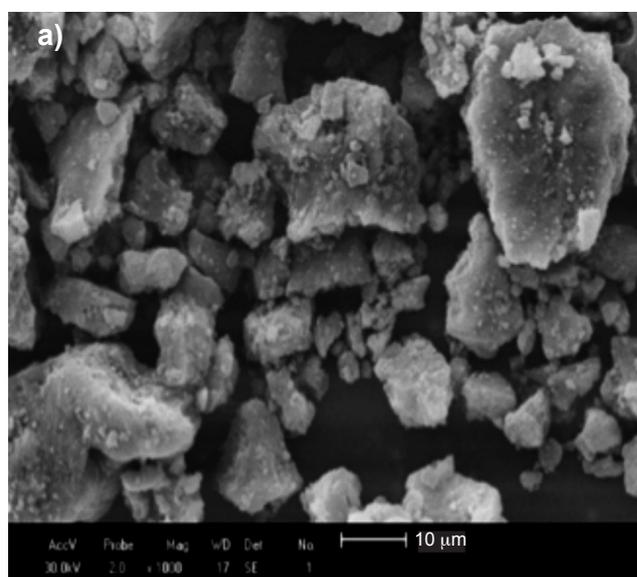


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostrando a morfologia dos aglomerados.
[Figure 6: SEM micrographs showing morphology of agglomerates.]

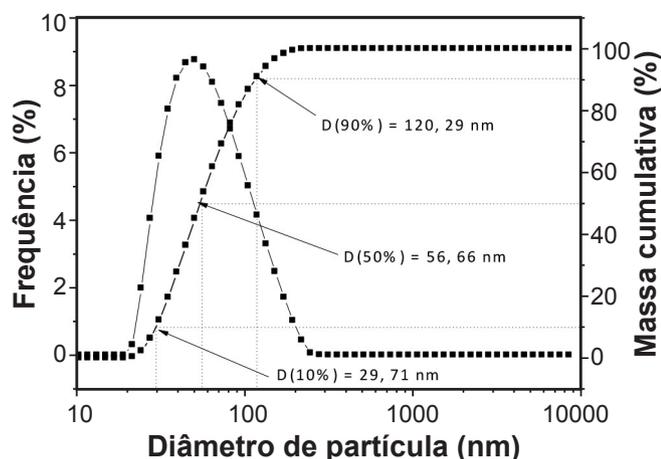


Figura 7: Distribuição granulométrica do ferrospinel $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
[Figure 7: Particle size distribution for $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferros spinel.]

hélium foi $5,24 \text{ g/cm}^3$, próxima à densidade teórica de $5,340 \text{ g/cm}^3$ do arquivo padrão ICSD 18-4163, o que correspondeu a uma densidade relativa de 98%. A Fig. 7 ilustra as curvas de distribuição granulométrica das partículas do ferrospinel $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Pôde-se observar uma distribuição relativamente larga, com comportamento simétrico e monomodal, com o diâmetro médio (50% na curva acumulada) de 57 nm. Comparando-se esse valor com os valores de tamanho de cristalito (20 nm) e tamanho de partícula determinado pelo BET (13 nm), verificou-se que o valor obtido na distribuição granulométrica para o D_{50} foi em torno de duas vezes superior. Esse resultado indicou que o material se encontrava ainda na forma de aglomerados. Os parâmetros D_{10} e D_{90} estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%.

A Fig. 8 ilustra os eventos observados a partir das curvas termogravimétricas (TG/DTG) sobrepostas, a partir das quais se pôde determinar as temperaturas de decomposição e as perdas de massa. Pôde-se observar perda de massa total de 5,66%, em quatro etapas de decomposição; esse material adsorveu pouca umidade, pois a massa total de perda foi baixa. A primeira etapa ocorreu na faixa de 31 a $159 \text{ }^\circ\text{C}$ com perda de massa de 3,06% associada a água e gases adsorvidos. A segunda etapa ocorreu entre 182 e $299 \text{ }^\circ\text{C}$ com perda de 0,95%. A terceira etapa ocorreu entre 259 e $476 \text{ }^\circ\text{C}$ com perda de 1,09% e a quarta etapa ocorreu entre 547 e $707 \text{ }^\circ\text{C}$ referente à perda de massa de aproximadamente 0,56%. Mediante a curva de DTG, conseguiu-se obter os valores referentes às massas dos picos registrados durante as

decomposições. O primeiro pico teve a massa de pico (m_p) de 96% na temperatura de pico (T_p) de $59 \text{ }^\circ\text{C}$, segundo pico apresentou $m_p=98\%$ e $T_p=259 \text{ }^\circ\text{C}$, terceiro pico apresentou $m_p=98,84\%$ e $T_p=381,7 \text{ }^\circ\text{C}$ e o quarto pico teve $m_p=99\%$ e $T_p=593 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados indicaram que o ferrospinel foi estável termicamente à decomposição.

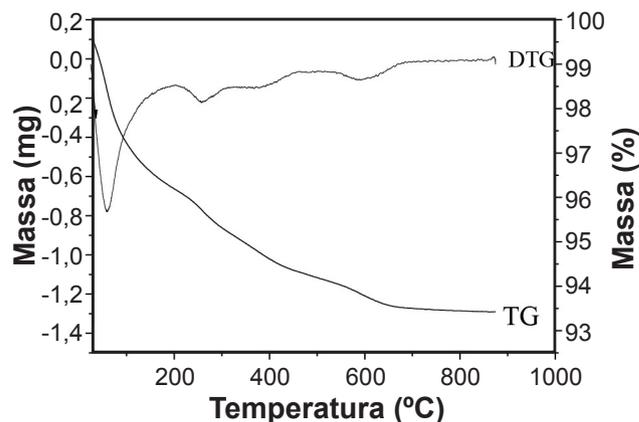


Figura 8: Curvas de TG/DTG do ferrospinel $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
[Figure 8: TG/DTG curves of $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferros spinel.]

O comportamento magnético do ferrospinel $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ determinado a partir da curva $M \times H$ (magnetização x campo magnético) está ilustrado na Fig. 9a. Pôde-se observar o comportamento ferrimagnético característico de um material magnético mole (*soft*), que magnetiza e desmagnetiza com baixos valores de campo, comportamento este que foi atribuído também à estreita área interna dessas curvas. Este comportamento magnético mole é característico de materiais que apresentam baixos campos coercitivos e alta permeabilidade magnética final em altas frequências (10-500 MHz) [39, 40]. As curvas de histerese obtidas neste trabalho possuíram as mesmas características e comportamento das curvas obtidas por [41]. Na Fig. 9b estão ilustradas as ampliações das curvas de histereses obtidas a partir da Fig. 9a. As ampliações apresentadas visaram demonstrar com maior precisão a área interna da histerese, consequentemente estimar as perdas e possibilitar a visualização dos valores de magnetismo remanescente e campo coercitivo. Estas características foram também reportadas em [42], quando foi estudado o comportamento magnético de NiFe_2O_4 obtido pelo método sol-gel.

A Tabela II reporta os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, M_s , magnetização remanente, M_r , campo coercivo, H_c , e a relação da magnetização e

Tabela II- Parâmetros magnéticos do nanocatalisador $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
[Table II - Magnetic properties for $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferros spinel.]

$\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (G)	M_r/M_s
I	18,5	1,61	77,9	0,087
II	18,2	1,57	79,8	0,086
III	17,7	1,51	78,6	0,085
Média±desvio	18,1±0,4	1,56±0,05	78,8±0,9	0,086±0,001

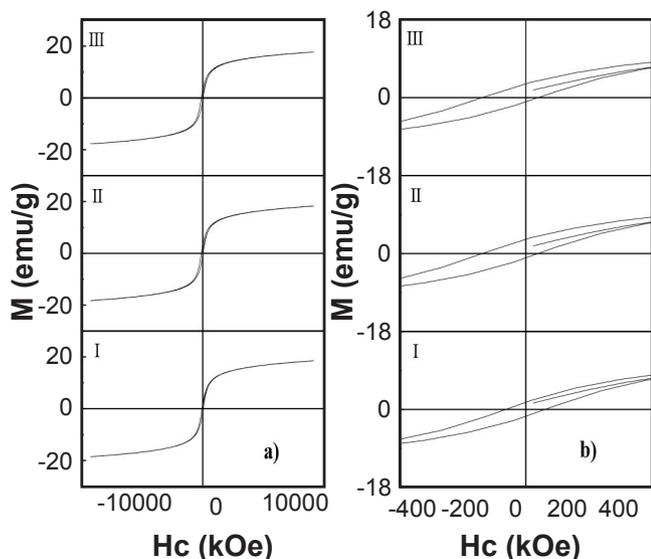


Figura 9: Curvas de histerese magnética do ferrosespínio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$: (a) total; (b) ampliada.
[Figure 9: Magnetic hysteresis curves for $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ ferrosphenel: (a) total; (b) expanded.]

magnetização remanente, M_r/M_s) determinados a partir das curvas de histerese $M \times H$ para o ferrosespínio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Pôde-se observar uma boa reprodutibilidade dos resultados, visto que os valores de desvio-padrão foram baixos para todos os parâmetros avaliados. O momento da magnetização médio foi de 18,1 emu/g. Este resultado foi superior ao valor reportado em [43], quando foi estudada nanopartícula de $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ como absorvedor de radar (3,5 emu/g) sintetizada por um método de baixa temperatura de reação em estado sólido, e também próximo ao valor de

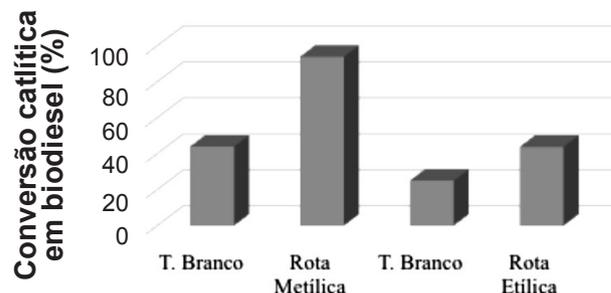


Figura 10: Conversão catalítica em ésteres metílico e etílico.
[Figure 10: Catalytic conversion in methyl and ethyl esters.]

15 emu/g de magnetização de saturação obtido em [26], quando foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas de $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ sintetizado por coprecipitação. Considerando a elevada característica magnética do material sintetizado, pôde-se dizer que o valor de magnetização de saturação determinado foi significativo, indicando que o material pode ser facilmente atraído por um ímã, o que facilita a recuperação e reutilização desse material do meio líquido. Neste trabalho, indicou a facilidade de recuperação e reutilização em reações de esterificação.

A Fig. 10 ilustra a conversão em éster metílico e etílico alcançada com o uso do ferrosespínio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ como catalisador. Para a obtenção do biodiesel foram utilizados 10 g de ácido graxo para a esterificação via rota metilica e etilica (85% de óleo soja e 15% de ácido oleico); essa mistura teve a finalidade de acidificar o óleo. A estequiometria em função da equação reversível genérica de obtenção do biodiesel encontra-se ilustrada na Tabela III. Comparando o desempenho catalítico da amostra nas duas rotas, verificou-se comportamento diferenciado. O ferrosespínio $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ foi mais adequado como catalisador para

Tabela III - Equação reversível genérica de obtenção do biodiesel.

[Table III - Generic reversible equation to obtain biodiesel.]

Reação de esterificação rota metilica	1 g (óleo+ácido oleico) + 12 g álcool metílico \leftrightarrow biodiesel+água 1 mol (0,85x873 g/mol + 0,15x282,47 g/mol) \rightarrow 12 mols x 32,04 g/mol 10 g de ácido graxo \rightarrow X _g (CH ₃ OH)
Reação de esterificação rota etilica	1 g (óleo+ácido oleico) + 12 g álcool etílico \leftrightarrow biodiesel+água 1 mol (0,85x873 g/mol + 0,15x282,47 g/mol) \rightarrow 12 mols x 46,07 g/mol 10 g de ácido graxo \rightarrow X _g (C ₂ H ₅ OH); X=7,05 g de (C ₂ H ₅ OH)

Tabela IV - Conversão do biodiesel por reação de esterificação via rota metilica e etilica.

[Table IV - Biodiesel conversion by methylic and ethylic route in esterification reaction.]

Conversão em biodiesel	Rota metilica (%)	Rota etilica (%)
I	96,91	44,49
II	93,34	43,09
III	91,50	43,95
Média±desvio padrão	93,9±2,8	43,8±0,7
Teste em branco	44,00	25,00

reação de esterificação via rota metilica, com média de conversão de $93,9 \pm 2,8\%$, quando comparada com a rota etilica $43,8 \pm 0,7\%$ (Tabela IV).

Deste modo, os resultados comprovaram que o catalisador foi eficiente e pode ser usado para a esterificação de ácido graxo com metanol para a produção de biodiesel, devido às suas características, como elevada área superficial altamente aberta com mesoporos ordenados e sítios ativos totalmente expostos, resultando em elevado rendimento de biodiesel. Em comparação com outros trabalhos há que referenciar que nesta pesquisa a área superficial do nanocatalisador foi bem elevada diferenciando-se, por exemplo, do nanocatalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ avaliado por [44] na catálise para o biodiesel. Outro aspecto diferente que mereceu atenção na conversão do biodiesel pode estar associado ao menor valor de magnetização obtido nesta pesquisa, pois para [45] durante a reação de esterificação, se o catalisador apresenta elevada magnetização, a barra magnética (ímã permanente) atrai fortemente o material, fazendo com que parte de catalisador não participe de forma efetiva durante a reação fazendo com que se obtenham baixos valores de conversões de ésteres. Assim, em [45] ocorreram valores de magnetização elevados nos catalisadores que podem ter levado a menores conversões dos ésteres.

CONCLUSÕES

A reação de combustão foi eficaz para obtenção de nanopartículas de $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ com tamanho de partícula de 13 nm. A difração de raios X e micrografias confirmaram a presença de uma fase de espinélio com o tamanho de cristalito médio de $20,1 \pm 1,2$ nm e aglomerados de partículas. O nanocatalisador revelou o comportamento ferrimagnético típico de materiais moles com magnetização de saturação de $18,1$ emu/g e apresentou área superficial elevado de 86 m²/g que contribuiu na sua maior atividade. O nanocatalisador foi mais ativo cataliticamente para a rota metilica com conversão média de $93,9 \pm 2,8\%$ quando comparado com a rota etilica, na qual alcançou conversão de $43,8 \pm 0,7\%$ do biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PNPd/CAPES, MCTM/CNPq número do processo do aluno: 190822/2013-9 GM pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia, *Energy* **33** (2008) 1646-1653.
- [2] A. Macor, P. Pavanello, *Energy* **34** (2009) 2025-2032.
- [3] C.Y. Lin, H.H. Cheng, *Energy Convers. Manage.* **53** (2012) 128-134.
- [4] J.C. Juan, J.Z. Zhang, M.A. Yarmo, *J. Mol. Catal.* **267** (2007) 265-271.
- [5] J.M. Marchetti, A.F. Errazu, *Biomass Bioenergy* **32** (2008) 892-895.
- [6] N. Xu, *J. Catal. Commun.* **9** (2008) 1607-1611.
- [7] Y.H. Li, F.X. Qiu, D.Y. Yang, X.H. Li, P. Sun, *Biomass Bioenergy* **35** (2011) 2787-2795.
- [8] A.K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Energy* **36** (2011) 2693-2700.
- [9] J.F.P. Gomes, J.F.B. Punã, L.M. Gonçalves, J.C.M. Bordado, *Energy* **36** (2011) 6770-6778.
- [10] H.V. Lee, Y.H. Taufiq-Yap, M.Z. Hussein, R. Yunus, *Energy* **49** (2013) 12-18.
- [11] T.M. Sankaranarayanan, R.V. Shanthi, K. Thirunavukkarasu, A. Pandurangan, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal.* **379** (2013) 234-242.
- [12] B. Xue, J. Luo, F. Zhang, Z. Fang, *Energy* **68** (2014) 584-591.
- [13] P. Zhang, Q. Han, M. Fan, P. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **317** (2014) 1125-1130.
- [14] G. Baskar, R. Aiswarya, *Bioresour. Technol.* **188** (2015) 124-127.
- [15] Y. Liu, P. Zhang, M. Fan, P. Jiang, *Fuel* **164** (2016) 314-321.
- [16] D.A. Vieira, V.C.S. Diniz, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, R.H.G.A. Kiminami, *Mater. Sci. Forum* **775-776** (2014) 415-420.
- [17] A.C.F.M. Costa, M. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, *J. Mater. Synth. Process. USA*, **9** (2002) 347-352.
- [18] S.R. Jain, K.C. Adiga, V. Verneker, *Combust. Flame* **40** (1981) 71-79.
- [19] C.-C. Hwang, J.-S. Tsai, T.-H. Huang, C.-H. Peng, S.-Y. Chen, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 382-389.
- [20] A.C.F.M. Costa, R.H.G.A. Kiminami, "Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais", *Rev. Propriedade Ind.*, nº BR 10 2012 002181-3.
- [21] H. Klung, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, Wiley, New York, EUA (1962) 491.
- [22] H.M. Rietveld, *Act Crystallographic.* **22** (1967) 151.
- [23] J.S. Reed, *Principles of ceramic processing*, John Wiley Sons, New York (1938).
- [24] A.S. Dzunuzovic, N.I. Ilic, M.M.V. Petrovic, J.D. Bobic, B. Stojadinovic, Z.D. Mitrovic, B.D. Stojanovic, *J. Magn. Magn. Mater.* **374** (2015) 245-251.
- [25] M.S. Anwar, A.F. Faheem, B.H. Koo, *Acta Mater.* **71** (2014) 100-107.
- [26] M.A. Dar, J. Shah, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala, *Appl. Nanoscience* **4** (2014) 675-682.
- [27] A.C.F.M. Costa, E. Tortella, R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **14** (2002) 57-64.
- [28] M. Jalaly, M.H. Enayati, P. Kameli, F. Karimzadeh, *Physica B* **405** (2010) 507-512.
- [29] A.S. Fawzi, A.D. Sheikh, V.L. Mathe, *J. Alloys Compd.* **502** (2010) 231-237.
- [30] Z. Wang, Y. Xie, P. Wang, Y. Ma, S. Jin, X. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **323** (2011) 3121-3125.
- [31] E.R. Kumar, R. Jayaprakash, M.S. Seehra, T. Prakash, S. Kumar, *J. Phys. Chem. Solid.* **74** (2013) 943-949.

- [32] M. Srivastava, A.K. Ojha, S. Chaubey, P.K. Sharma, A.C. Pandey, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater.* **175** (2010) 14-21.
- [33] H. Deligöz, A. Baykal, M.S. Toprak, E.E. Tanrıverdi, Z. Durmus, H. Sözeri, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 646-654.
- [34] R.S. Melo, F.C. Silva, K.R.M. Moura, A.S. Menezes, F.S.M. Sinfrônio, *J. Magn. Magn. Mater.* **381** (2015) 109-115.
- [35] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, A.J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **57** (1985) 603-619.
- [36] S. Korichi, A. Elias, A. Mefti, A. Bensmaili, *Appl. Clay Sci.* **59-60** (2012) 76-83.
- [37] A.F. Gross, R.D. Michael, C.B. Kristen, K.R. Erik, H.T. Sarah, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5475-5482.
- [38] M.V. Petrovic, J. Bobic, H. Ursic, J. Banys, B. Stojanovic, *Ceram. Int.* **38** (2012) 5347-5354.
- [39] M. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 269-280.
- [40] C.Y. Tsay, K.S. Liu, T.F. Lin, I.N. Lin, *J. Magn. Magn. Mater.* **209** (2000) 189-192.
- [41] N.A. Spaldin, *Magnetic materials, fundamentals and applications*, 2nd Ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge (2011).
- [42] N.A.S. Nogueira, V.H.S. Utuni, Y.C. Silva, P.K. Kiyohara, I.F. Vasconcelos, M.A.R. Miranda, J.M. Sasaki, *Mater. Chem. Phys.* **163** (2015) 402-406.
- [43] G.H.R. Amiri, M.H. Yousefi, M.R. Aboulhassani, M. H. Keshavarz, D. Shahbazi, S. Fatahian, M. Alahi, *J. Nanomater. Biostruct.* **5** (2010) 719-725.
- [44] J. Dantas, F.N. Silva, K.R.O. Pereira, A.S. Silva, A.C.F.M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **820** (2015) 113-118.
- [45] J. Dantas, J.R.D. Santos, R.B.L. Cunha, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, *Mater. Res.* **16** (2013) 625-627. (*Rec.* 31/05/2016, *Rev.* 15/07/2016, 05/10/2016, *Ac.* 06/10/2016)