

# 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

## *(Evaluation of thermal treatment on magnetic catalyst $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ and its catalytic activity in biodiesel production by simultaneous transesterification and esterification of frying oil)*

A. L. Silva<sup>1\*</sup>, A. F. F. Farias<sup>1</sup>, A. C. F. M. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Campina Grande, 58109-970, PB, Brasil

### Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tratamento térmico na síntese do catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  e o desempenho catalítico em reações de transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo de fritura. Os catalisadores foram sintetizados por reação de combustão sem e com tratamento térmico sequencial a 800 °C com taxas de aquecimento de 30, 20 e 2 °C/min. As caracterizações dos catalisadores indicaram presença majoritária da fase cristalina do espinélio inverso e de fases secundárias de ZnO e  $Fe_2O_3$ , porém a calcinação com taxas de 2 e 20 °C/min promoveu a obtenção do espinélio monofásico. O catalisador polifásico foi mais efetivo do que o monofásico na produção de biodiesel, apresentando conversões de 84,1% e 76,8% em ésteres metílicos e etílicos, respectivamente, uma evidência da influência das fases secundárias na efetividade catalítica. Assim, o sistema polifásico de baixa cristalinidade obtido na combustão é promissor no processo catalítico de TES do óleo de fritura.

**Palavras-chave:** óleo de fritura, reação de combustão, larga escala, ferrita, catálise heterogênea.

### Abstract

The objective of this work was to evaluate the effect of the thermal treatment on the synthesis of  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  catalyst and its catalytic performance in simultaneous transesterification and esterification (STE) reactions of the frying oil. The catalysts were synthesized by combustion reaction without and with sequential heat treatment at 800 °C with heating rates of 30, 20 and 2 °C/min. The characterization of the catalysts indicated the presence of the crystalline phase of the inverse spinel and the secondary phases of ZnO and  $Fe_2O_3$ . However, the calcination with rates of 2 and 20 °C/min promoted the obtention of single-phase spinel. The polyphasic catalyst was more effective than the monophasic one in the production of biodiesel, showing conversions of 84.1% and 76.8% in methyl and ethyl esters, respectively, an evidence of the influence of the secondary phases on the catalytic effectiveness. Thus, the polyphasic low-crystallinity system obtained in the combustion is promising in the STE catalytic process of the frying oil.

**Keywords:** frying oil, combustion reaction, large scale, ferrite, heterogeneous catalysis.

## INTRODUÇÃO

As nanopartículas (NPs) de ferritas do tipo espinélio são materiais estáveis térmica e quimicamente, de baixo custo, de fácil processamento, com boas propriedades magnéticas, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica. Possuem amplas aplicações tecnológicas, tais como produção de sensores eletrônicos, dispositivos de memória, gravação magnética, portadores de drogas na biomedicina, dispositivos de ressonância magnética, ferrofluido e na produção de catalisadores [1-3]. As propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das ferritas dependem fortemente do controle da síntese, pois, devido à elevada energia de

superfície, as nanopartículas de ferritas podem facilmente se aglomerar de forma irregular. Sendo assim, a forma, a dispersão e a distribuição de tamanho dessas partículas tornam-se sensíveis à composição química, método de preparação, microestrutura, quantidade e tipo de substituição, tempo e temperatura de sinterização [2-5]. Vários métodos de síntese química em escala de laboratório são conhecidos para obtenção de ferritas com ou sem dopantes. A maior parte desses estudos objetiva o desenvolvimento de novos sistemas de ferritas ou a otimização de métodos de sínteses e das características desses materiais, visando primordialmente à investigação das propriedades elétricas e magnéticas após o tratamento de sinterização [6]. No entanto, essas metodologias de obtenção de NPs de ferritas necessitam de etapas de processamento demoradas, temperaturas de reações elevadas, reagentes de alto custo, alguns tóxicos,

\*adrianolimadasilva@hotmail.com

 <https://orcid.org/0000-0003-3841-2839>

que possuem baixo rendimento e requerem orçamentos relativamente elevados para produção em grande escala do produto final [1, 6]. Dentre os métodos largamente utilizados para a produção estão os métodos químicos úmidos, como coprecipitação [7, 8] e método hidrotérmico [9, 10], além dos métodos dos precursores poliméricos e método de combustão automática [11]. Dentre os procedimentos disponíveis para a síntese de nanopartículas de ferritas, o método de autocombustão tem recebido uma atenção substancial, uma vez que é um método bastante simples, seguro, econômico, rápido, promove a obtenção com homogeneidade química e reprodutibilidade do produto desejado, geralmente não exige estágio de calcinação posterior à obtenção do produto, além de produzir nanopartículas ultrafinas, com distribuição homogênea no tamanho, sendo portanto promissor quando comparado com outros métodos de síntese para a produção em grande escala [12-14].

Parte dos estudos relacionados com a tecnologia cerâmica das ferritas por reações de estado sólido tem sido sobre o estudo científico do comportamento destes materiais durante a sinterização, por meio do entendimento dos mecanismos e fenômenos envolvidos na densificação, crescimento de grão e transformação de fases [15]. Visto que a microestrutura e as propriedades magnéticas das ferritas de Ni-Zn são altamente sensíveis à composição química, condições de sinterização, tamanho de grãos, natureza e quantidade de quaisquer aditivos e/ou impurezas, a metodologia de preparação e o processamento são fatores críticos que determinam as propriedades físicas das ferritas [16]. Esse entendimento é fundamental para que se possam promover alterações na composição e processamento desses materiais, visando à obtenção de microestruturas que confirmam ao material sinterizado propriedades e características adequadas à sua aplicação [15]. Na busca pela obtenção de um material monofásico, alguns estudos são reportados na literatura [12, 13, 15] promovendo mudanças simples na quantidade de combustível, quantidade de calor fornecida no momento da reação ou mesmo no tratamento térmico posterior das amostras sintetizadas. A obtenção da fase de interesse, como a síntese da ferrita Ni-Zn, utilizando tratamentos térmicos posteriores à reação de obtenção foi reportada na literatura [17] e o estudo dos mecanismos e fenômenos decorrentes em pós nanométricos preparados por reação de combustão foi objeto de interesse neste trabalho.

No campo da catálise, as nanopartículas magnéticas podem atuar como catalisadores heterogêneos promissores, pois a manipulação de estruturas em nanoescala fornece a obtenção de catalisadores com uma maior área de superfície e quantidade de sítios químicos ativos. Recentes pesquisas relataram que as nanopartículas têm grande área de superfície e área de transferência de massa elevada, critérios ideais para um suporte de catálise [18, 19]. O uso de catalisadores sólidos nas reações de transesterificação e esterificação para a obtenção de biodiesel tem se tornado cada vez mais usual, pois, além de apresentarem características físicas e químicas, como sítios ácidos e básicos e área superficial que são favoráveis para a execução destas reações, existe ainda

a possibilidade de recuperação e reuso destes materiais [20-22]. Nesse contexto, a catálise heterogênea à base de óxidos ternários com características magnéticas, como as ferritas do tipo espinélio, é uma proposta promissora, visto que vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o uso de ferritas como catalisadores para biodiesel, pois a separação magnética reduz a perda do material e aumenta o tempo de reuso [6, 18, 23, 24].

Várias espécies de oleaginosas atuam como matéria-prima para obtenção do biodiesel, tais como os óleos vegetais girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso, soja, óleo de algodão e outros materiais gordurosos, como as gorduras animais ou óleos e gorduras residuais (OGR), dentre outras [25]. No entanto, o biodiesel produzido a partir de óleos comestíveis refinados contribui com mais de 70% do custo total de produção e representa um grande desafio na comercialização e na disseminação de seu uso. Além disso, a indústria de biodiesel enfrenta pressão diante do recente debate sobre 'alimentos versus combustível'. Assim, resíduos de óleo de cozinha (OGR) como matéria-prima é uma alternativa mais barata e ambientalmente amigável para produção de biodiesel [26]. Ademais, resíduos de frituras (OGR) ainda são pouco aproveitados e terminam sendo descartados indevidamente, prejudicando a vida aquática e os ecossistemas, causando numerosos problemas ecológicos e ambientais, pois a disposição inadequada desses rejeitos de óleos cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e reduz o teor de oxigênio nos corpos d'água, como rios e lagos, comprometendo assim a base da cadeia alimentar aquática e contribuindo para a ocorrência de enchentes. Além disso, as consequências do poder destrutivo atingem também o sistema de tratamento de água de todas as grandes cidades causando bloqueio dos sistemas de drenagem das instalações de tratamento de água, encarecendo e dificultando esse processo, gerando ainda mais passivos ambientais. Leis e resoluções ambientais preveem a aplicação de sanções punitivas, que vão desde multas até processos ambientais jurídicos para as práticas incorretas de descarte desse tipo de óleo diretamente no meio ambiente [25, 27]. Assim, com o objetivo de viabilizar este processo, o uso de OGR merece destaque por ser utilizado como um complemento para a produção nacional e garantir o correto direcionamento deste resíduo [28].

Considera-se o conceito de esterificação como sendo uma reação química simples e direta pela qual ácidos graxos livres reagem com álcool de cadeia curta, em presença de catalisador, tendo como produtos ésteres de ácidos graxos e água. Esse processo difere da reação de transesterificação por não apresentar os passos intermediários de clivagem das cadeias de ácidos graxos a partir da espinha dorsal da glicerina, pois a transesterificação é um processo reacional onde ocorre uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, na qual triacilglicerídeos reagem com álcool de cadeia curta em presença de catalisador, promovendo a formação dos produtos intermediários monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, que nas reações consecutivas são direcionados à formação dos produtos finais ésteres de

ácidos graxos e glicerina [29-32]. Nesse contexto, e também considerando que o óleo de fritura que foi utilizado como matéria-prima no presente estudo é composto por triacilglicerídeos e por uma considerável acidez, ou seja, pela presença de ácidos graxos livres provenientes do processo de degradação, classificou-se então o direcionamento das reações dos testes catalíticos como reações TES, devido à possibilidade de ocorrerem as reações de transesterificação e esterificação de forma simultânea. É importante destacar que essa classificação de reação TES já é reportada na literatura [33-35]. O emprego de carboxilatos de zinco como catalisador para a obtenção de ésteres de ácidos graxos pela reação de transesterificação e esterificação simultânea a partir de óleo de palma acidificado foi reportado em [33]. Além disso, foi destacado em [34] que os ácidos graxos livres apresentaram influência no mecanismo de reação da esterificação e transesterificação simultânea, pois, utilizando óleo de *Jatropha curcas* L. de diferentes níveis de acidez, observou-se a relação direta entre o nível de acidez, o teor de ácidos graxos livres e o rendimento de éster etílico, sendo as melhores conversões atribuídas aos testes realizados para os óleos com maior teor de ácidos graxos livres.

Diante do exposto, fica evidente a necessidade do aperfeiçoamento de métodos rentáveis e baratos de produção de NPs de ferritas a nível industrial, promovendo viabilidade comercial, além da aplicabilidade dessas partículas magnéticas na catálise heterogênea com foco na possibilidade de produção de biodiesel. A busca por catalisadores sólidos de baixos custos, que promovam altos rendimentos, alta eficiência catalítica, capacidade de reutilização e recuperação, além de facilidade de separação e purificação, ainda possui grande importância e visibilidade científica devido à necessidade de desenvolver um processo reacional ambientalmente correto. Logo, é bastante vantajoso e pertinente atrelar ao uso de catalisadores magnéticos a utilização de óleos residuais como matéria-prima para a produção de biodiesel, pois desta maneira é possível contribuir também para a redução ou eliminação de problemas ambientais ocasionados pelo uso da catálise homogênea, processo catalítico comumente utilizado na produção industrial de biodiesel. Assim, este estudo propõe avaliar reprodutibilidade da síntese do sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  e o efeito do tratamento térmico sequencial à reação de combustão, com foco na obtenção de um catalisador magnético monofásico para aplicação na produção de biodiesel por reação de transesterificação e esterificação simultânea (TES) do óleo de fritura.

## METODOLOGIA

**Materiais:** para a síntese do catalisador cerâmico magnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foram utilizados os reagentes químicos: nitrato de níquel hexa-hidratado -  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 99%), nitrato de zinco hexa-hidratado -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Marca, 98%), nitrato de ferro III nono-hidratado -  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Vetec, 99%) e ureia -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (Vetec, 98%). No teste catalítico foi utilizado óleo de fritura

residual, proveniente da pastelaria Pastel da Liberdade (Campina Grande-PB) e álcool etílico (Dinâmica, 99,5%) e metílico (Dinâmica, 99,8%).

**Síntese dos catalisadores:** o material cerâmico magnético  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi obtido por reação de combustão utilizando composição inicial da solução reacional baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos [36]. A reação foi realizada buscando produzir nanoferritas de Ni-Zn em bateladas utilizando um dispositivo pertencente à patente BR 10 2012 002181-3, projetado para produção de nanomateriais cerâmicos por reação de combustão. O estudo prévio [18] associado ao uso do dispositivo da patente [11] serviu como parâmetro inicial em busca da reprodutibilidade das reações, que foram realizadas modificando o tipo de exaustão da capela e potência dos reatores. A mistura redox de nitratos metálicos (0,5 mols de nitrato de níquel, 0,5 mols de nitrato de zinco e 2,0 mols de nitrato de ferro) e combustível (6,66 mols de ureia) foi submetida ao aquecimento direto em reator cônico pertencente ao projeto do sistema da patente [11]. Foi utilizado um recipiente de aço inox com capacidade de produção em bateladas de 200 g de produto. A temperatura da reação de combustão foi medida em um intervalo de 5 s entre cada medição, utilizando um pirômetro de infravermelho (Raytek, RAYR3I  $\pm 2$  °C) de forma *on-line*, de acordo com a calibração do aparelho e seu software de registro. 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. Os catalisadores sintetizados em cada batelada foram misturados e a mistura foi classificada como catalisador M6R, com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade das características morfológicas e cristalinas. Todas as amostras foram peneiradas em malha ABNT 325 (44  $\mu\text{m}$ ) e em seguida foram caracterizadas estrutural e morfológicamente. Os catalisadores obtidos da reação de combustão na forma polifásica foram submetidos a tratamento térmico em 600, 650, 700 e 800 °C, com diferentes taxas de aquecimento (30, 20 e 2 °C/min), sem e com 5 min de patamar na temperatura máxima, utilizando um forno (EDG, 3000), a fim de avaliar a formação da fase pura de interesse  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Todos os catalisadores foram analisados por: difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro (Bruker, D2 Phaser) operado com tubo de alvo de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) a uma tensão de 30 kV e 10 mA de corrente, com detector 55D160. A análise textural por adsorção de nitrogênio (BET) foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro (Quantachrome, Nova 3200). A microscopia foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Shimadzu, SuperScan SS500). A análise de distribuição do tamanho de partículas das amostras foi realizada utilizando a técnica de difração a laser em analisador de nanopartículas (Horiba Sci., SZ-100), que mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8  $\mu\text{m}$ .

**Processos catalíticos:** o desempenho dos catalisadores polifásico e monofásico foi avaliado na produção de

biodiesel por reação de TES do óleo de fritura em presença de metanol e etanol. O óleo de fritura foi previamente filtrado em papel filtro ( $\phi 15,00 \pm 0,15$  cm) a fim de retirar materiais em suspensão e em seguida foi utilizado no processo reacional para a obtenção do biodiesel utilizando condições reacionais: 180 °C, 1 h, razão molar óleo:álcool 1:12 e porcentagem de catalisador 2% em relação a 20 g de massa do óleo. Após a identificação do catalisador que promoveu maior atividade catalítica, este foi novamente testado em condições reacionais maiores em: proporção molar óleo:álcool 1:15 e 3% de catalisador em relação a 30 g de massa do óleo. Os testes foram realizados em triplicata e conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisou um copo de borossilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento do sistema foi promovido por uma placa com aquecimento e agitação magnética. O óleo de fritura e os produtos resultantes das reações de TES foram caracterizados por índice de acidez de acordo com o método oficial da AOCS (Cd 3d-63) [37] e viscosidade cinemática de acordo com a norma ASTM D445 [38], utilizando banho da Julabo (V18) a 40 °C e o viscosímetro capilar de vidro Cannon Fenske. Partindo do pressuposto de que a completa reação TES de determinada quantidade (x) de óleo de fritura levou à obtenção de 100% de rendimento em massa (x) de biodiesel, foi possível quantificar o rendimento em massa de biodiesel obtido, considerando a massa do óleo de partida na reação TES nos diferentes ensaios realizados. Logo, as porcentagens de rendimentos mássicos foram definidas e calculadas como os valores que expressaram as massas dos produtos finais das reações após os processos de purificação. Em seguida, os produtos dos testes catalíticos também foram analisados quanto aos percentuais de conversão em ésteres metílicos ou etílicos por cromatografia gasosa. Os percentuais de mono, di e triacilglicerídeos também foram identificados e quantificados utilizando um 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). A temperatura inicial para a injeção foi de 100 °C, a do forno foi de 180 °C e o detector operou a 380 °C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens dispostas na Fig. 1 foram obtidas durante as reações de combustão para promover a observação das características gerais do comportamento reacional durante o estudo da reprodutibilidade do sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ . O processo reacional transcorreu basicamente nas seguintes etapas: início da reação, onde ocorreu evaporação da umidade, seguida da liquefação dos reagentes, havendo pouca liberação de fumaça (Fig. 1a), aumento de viscosidade, iniciando a formação do 'cogumelo' com um desprendimento de gás excessivo (Fig. 1b), seguido de processo de ignição da combustão dos reagentes onde ocorreu a formação de chama alaranjada em meio à contínua liberação de gases (Figs. 1c e 1d) e consequente explosão com desprendimento

de flocos do produto reacional (Fig. 1e), finalizando a reação com a redução ou eliminação dos gases (Fig. 1f). As imagens revelaram que a liberação de gases ocorreu logo após a fase inicial do processo de liquefação dos reagentes, seguindo até a ignição de combustão, onde as quantidades de gases liberados se excederam. 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 Figs. 1c, 1d e 1e evidenciam a ignição e finalização da chama nas reações, que em geral apresentaram aspecto alaranjado, tais como as considerações abordadas e respaldadas em [39] de 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 de outros estudos [18, 23, 24], os quais serviram como parâmetro inicial de reprodutibilidade para a obtenção da ferrita  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

A temperatura máxima da reação é atingida quando ocorre a combustão e a amostra é expelida como uma explosão de um vulcão em erupção. Dentre as reações realizadas, a temperatura máxima atingida foi aproximadamente 325 °C. Os resultados da aferição do tempo e temperatura das sínteses estão ilustrados na Fig. 2, onde foi possível

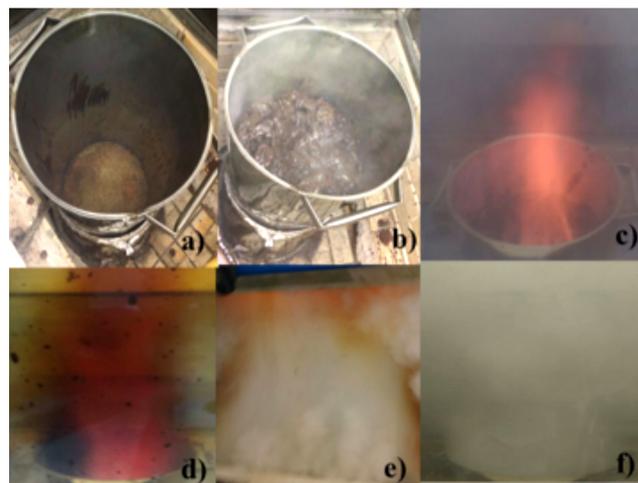


Figura 1: Imagens de reações de combustão aleatórias obtidas na síntese do sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .  
[Figure 1: Images of random combustion reactions obtained in the synthesis of  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  system.]

observar que os processos reacionais, durante toda a fase de fusão dos reagentes, transcorreram basicamente para todas as reações em temperaturas oscilando entre 200 e 240 °C até atingirem as temperaturas de ignições reacionais (combustão), identificadas pelos picos de temperaturas que oscilaram entre 300 e 325 °C. Na Tabela I estão descritos os parâmetros tempo total reacional, temperatura de combustão e rendimento mássico do produto final obtido nas seis bateladas. No que diz respeito ao tempo total das sínteses, foi possível perceber que em média as reações de combustão ocorreram em  $36\pm 8$  min, apresentando uma média de temperatura máxima de combustão de  $314\pm 9$  °C. Conforme observado, as temperaturas de combustão obtidas no processo de obtenção de ferritas Ni-Zn para este trabalho divergiram dos valores reportados [18, 23, 24, 40], que aferiram as temperaturas em suas reações e obtiveram valores que variaram entre 600 e 700 °C, quando estudaram a obtenção de sistema 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 uma placa cerâmica como fonte de aquecimento. O rendimento mássico médio do produto reacional obtido ao final das seis bateladas foi  $83\%\pm 8\%$ , o equivalente a  $166\pm 17$  g de catalisador por batelada. Foi possível obter um total de 995,0 g de ferrita Ni-Zn a partir da mistura dos produtos reacionais M6R, um indicativo de perda média de  $17\%\pm 8\%$  da massa do produto total final de 1200 g que se esperava obter ao final das seis reações com capacidade de produção de 200 g cada. Embora as reações tenham promovido um bom rendimento, houve uma perda singular do produto esperado, que é compreensível diante das baixas condições térmicas observadas e da grande quantidade de gases liberados durante as reações. Logo, as condições reacionais não foram favoráveis ao rendimento, pois além da temperatura de reação e da grande quantidade de gases liberados, as explosões durante a combustão também promoveram a redução do rendimento mássico final, pois provocaram a expulsão do produto reacional para fora do recipiente de aço inox, não sendo possível coletar o expelido, devido ao risco de contaminação com produtos de outras reações. A geração de menor calor de

combustão, ou seja, menor energia de reação exotérmica, é justificada 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 para promover a energia na forma de calor de combustão.

Os difratogramas de raios X das amostras encontram-se ilustradas na Fig. 3, onde é possível observar que os produtos formados em todas as reações apresentaram características similares de baixa cristalinidade. A mistura (M6R) obtida dos produtos das reações manteve o comportamento cristalino similar à amostra S1, mantendo também em ambos os produtos reacionais da combustão a formação das mesmas fases cristalinas: fase do espinélio inverso (F), identificado pelo arquivo padrão COD 9009920, além das fases secundárias de óxido de zinco (Z), COD 2300113, e óxido de ferro na forma de hematita (H), COD 5910082. Não houve, portanto, uma variação significativa nas características estruturais das ferritas obtidas, indicando uma boa reprodutibilidade da reação. A formação de sistema

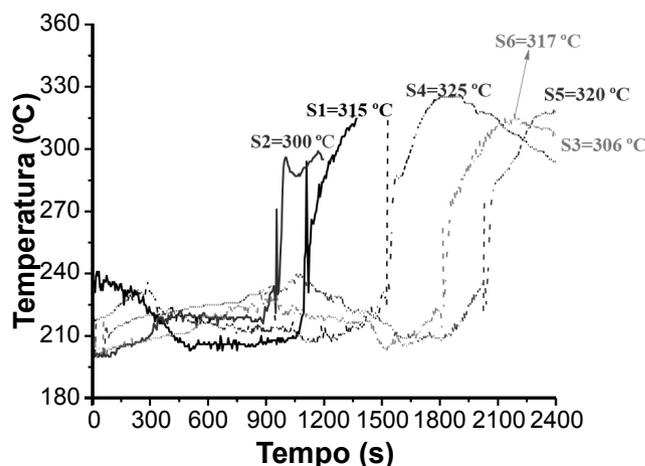


Figura 2: Perfil de temperatura atingida durante as sínteses de reação por combustão.

[Figure 2: Temperature profile reached during the combustion reaction synthesis.]

Tabela I - Parâmetros de tempo e temperatura de combustão e rendimentos das reações.

[Table I - Parameters of combustion time and temperature, and reaction yields.]

Reação	Tempo total reacional (min)	Temperatura máx. de combustão (°C)	Rendimento mássico (g)	Rendimento (%)
S1	29	315	167,7	83,9
S2	23	300	172,5	86,3
S3	45	306	146,3	73,1
S4	34	325	159,0	79,5
S5	43	320	155,3	77,7
S6	39	317	194,2	97,1
M6R	$36\pm 8$	$314\pm 9$	$166\pm 17$	$83\pm 8$
Total do produto final = 995,0 g				

polifásico de baixa cristalinidade foi observada e com base em estudos [23, 24] esse comportamento é justificado pelo indicativo da baixa eficiência dos sistemas de aquecimento e exaustão durante a síntese, que geraram temperaturas de combustão abaixo do esperado.

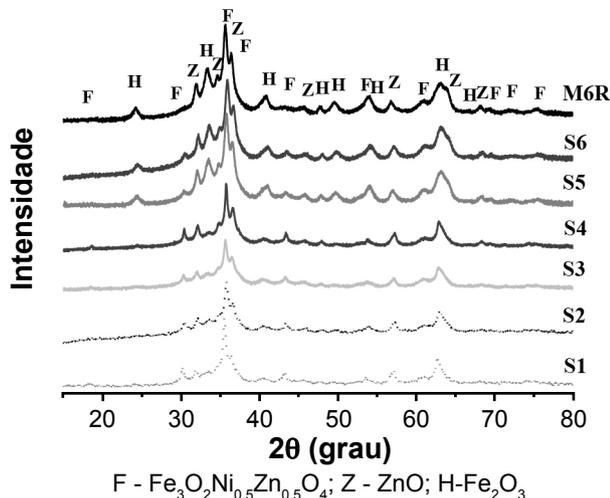


Figura 3: Difratogramas de raios X dos produtos reacionais das seis sínteses e mistura das mesmas.

[Figure 3: X-ray diffraction patterns of the reaction products of the six syntheses and their mixture.]

Buscando obter NPs monofásicas do sistema  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , foi realizado um estudo do tratamento térmico realizado mediante a calcinação do produto reacional S1 em diferentes condições de patamar de temperatura e rampa de aquecimento/resfriamento. O patamar de queima quando utilizado foi de apenas 5 min, buscando identificar a condição ideal para eliminar as fases cristalinas secundárias e assim promover a formação de NPs monofásicas em tempo e temperatura de calcinação viável para a indústria. A Fig. 4 ilustra os difratogramas dos produtos das calcinações: a) ferrita calcinada a 600, 650 e 700 °C com rampa de aquecimento/resfriamento de 30 °C/min, com patamar de 5 min; b) ferrita calcinada a 800 °C com rampa de aquecimento/resfriamento de 20 e 2 °C/min, sem patamar, e com rampa de 30 °C/min com patamar de 5 min. Dentre as condições de calcinação estudadas, foi possível observar que as calcinações a 800 °C com rampas de 2 e 20 °C/min possibilitaram obter ferrita Ni-Zn monofásica. Diante desses resultados achou-se necessário avaliar a perda de material em massa no processo de calcinação para identificar o possível rendimento total após formação de um produto completamente monofásico. O cálculo de rendimento após calcinação foi realizado para a amostra S1 calcinada a 800 °C utilizando rampa de 2 °C/min, na qual foi observado que a queima realizada provocou uma perda equivalente a aproximadamente 4,6% em massa do produto polifásico, indicando portanto que ao final do processo obtiveram-se aproximadamente 79% do material desejado, ou seja, de ferrita ( $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). Uma perda singular pode ainda ser reduzida pelo processo de coleta cuidadosa do produto da reação expelido para fora dos reatores cônicos de aço inox durante a combustão, ou com

o aumento da potência de aquecimento dos reatores para atingir maiores valores de temperatura de combustão e assim promover a formação de materiais com maior cristalinidade ou um produto monofásico, eliminando assim a etapa de calcinação e melhorando ainda mais o rendimento mássico da produção da ferrita Ni-Zn. Em um estudo [16] o sistema Ni-Zn foi obtido por coprecipitação e verificado que a fase cristalina de interesse foi obtida somente quando realizada a calcinação por cerca de 1 h a 1200 °C, utilizando uma taxa de 5 °C/min. Já em outro estudo [41], o sistema Ni-Zn foi obtido por um processo metódico, em que as amostras após passarem um período estimado de 30 h em repouso foram submetidas a uma moagem de alta energia em uma atmosfera controlada de oxigênio por 2 h e a fase de interesse foi obtida em 500 °C. A ferrita  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtida em [42] pelo método sol-gel de autocombustão também necessitou de 4 h de calcinação a 1200 °C para promover a formação de produto monofásico. Considerando os métodos de obtenção, as temperaturas e as taxas de queima utilizadas nos estudos citados e comparados ao presente estudo, foi possível verificar que mesmo necessitando de calcinação após síntese as condições de queima foram mais brandas, pois utilizando temperatura de 800 °C com rampa de 2 e 20 °C/min, sem patamar, foi possível obter um material monofásico com indicativo de viabilidade industrial, visto que o processo foi simples e rápido, não agregando assim alto gasto energético nem elevados custos ao processo.

São apresentados na Tabela II os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX e da análise de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), volume do poro ( $V_p$ ) e diâmetro do poro ( $d_p$ ). A análise dos dados dos difratogramas das ferritas obtidas da reação de combustão (Tabela II), quando relacionados com as temperaturas reacionais de combustão (Tabela I), possibilitou observar que o tamanho de cristalito foi diretamente proporcional à temperatura de combustão, ou seja, quanto maior a temperatura de combustão, maior foi o tamanho de cristalito. A cristalinidade das ferritas, no entanto, não apresentou uma tendência específica quando relacionada ao tamanho de cristalito e à temperatura de combustão, possivelmente por possuírem interferência direta das fases secundárias, presentes no sistema de forma segregada ou suportada na superfície das ferritas monofásicas. Porém, a baixa cristalinidade (em média  $49\% \pm 8\%$ ) observada para as amostras de ferritas polifásicas do presente estudo corroborou o valor próximo da mistura M6R e com os valores observados em outros estudos [18, 23, 24, 40], que descrevem a cristalinidade da ferrita Ni-Zn de  $56,8\% \pm 1,7\%$ . A presença de fases secundárias nas ferritas Ni-Zn obtidas por reação de combustão, mesmo utilizando um reator de aquecimento intenso, porém com um exaustor de baixa potência, também foi observada em [24, 39, 40]; no ensejo, os autores defenderam que a baixa cristalinidade obtida poderia estar relacionada à organização estrutural e/ou mesmo à periodicidade de cristais por partícula dentro da rede do sistema cristalino formado. O processo de calcinação a 800 °C com taxa de aquecimento de 2 e 20 °C/min,

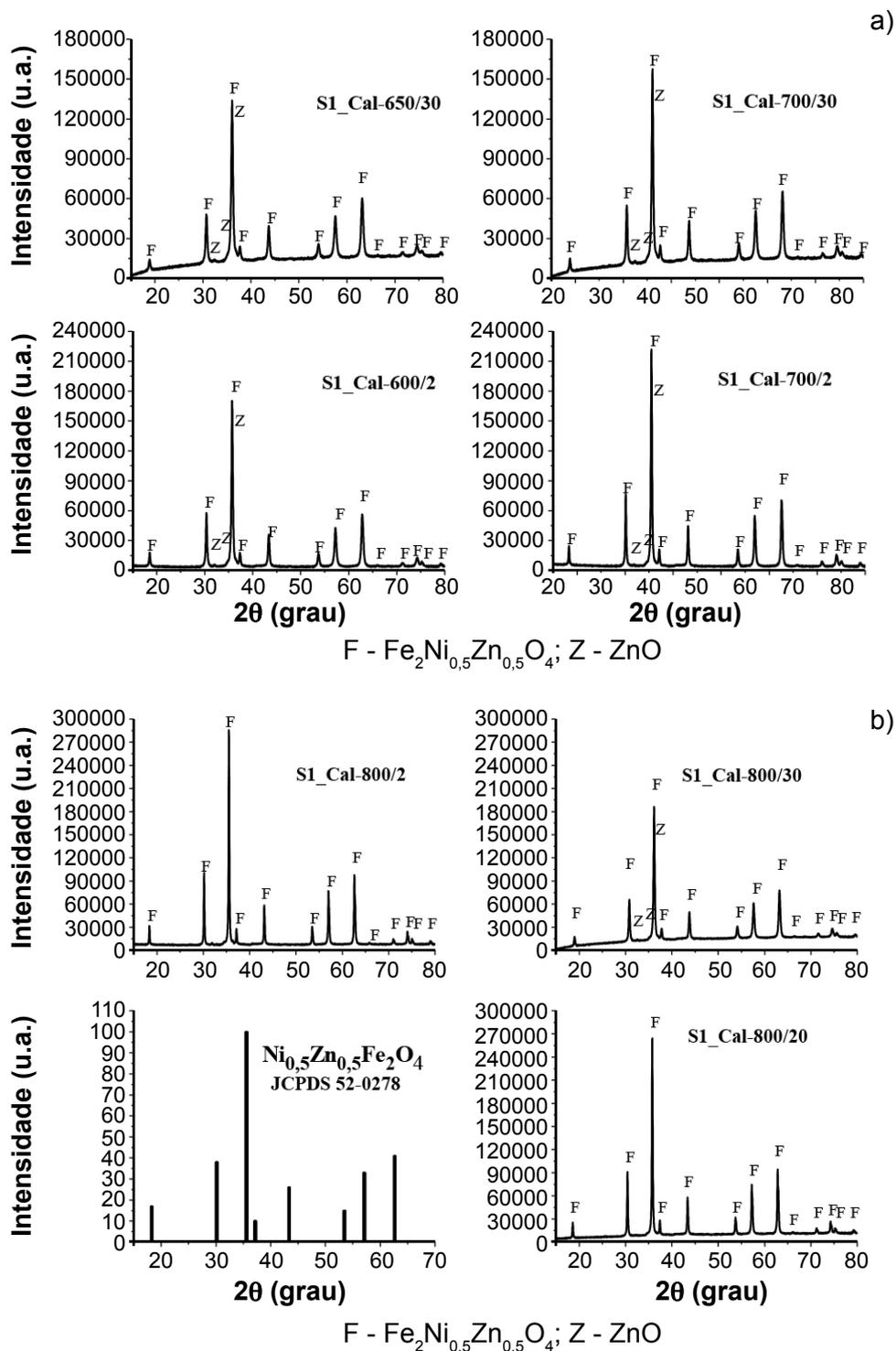


Figura 4: Difratomogramas de raios X das ferritas Ni-Zn (reação S1) calcinadas a: a) 600, 650 e 700 °C com rampa de 2 e 30 °C/min; e b) 800 °C com rampas de 30, 20 e 2 °C/min e arquivo cristalográfico JCPDS do  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

[Figure 4: X-ray diffraction patterns of Ni-Zn ferrites (S1 reaction) calcined at: a) 600, 650 and 700 °C with heating rate of 30 and 2 °C/min; and b) 800 °C with rate of 30, 20 and 2 °C/min and JCPDS crystallographic file of  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .]

aplicado à amostra S1, possibilitou a eliminação das fases secundárias, formando a fase  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  monofásica e consequentemente promovendo o aumento da cristalinidade e do tamanho de cristalito. Este resultado é um indicativo forte de que, para que a reação de combustão seja eficiente na formação do sistema monofásico, é essencial o fornecimento

de intenso calor de maneira lenta associado a um sistema de exaustão com potencial industrial para fornecer condições de oxigênio adequadas ao meio reacional. Logo, é possível reafirmar a viabilidade industrial da reação de combustão para o processamento de materiais cerâmicos avançados, pois mesmo com a necessidade de um tratamento térmico

posterior à síntese foi possível obter ferrita Ni-Zn em larga escala, o que favorece maiores possibilidades de aplicações e menor custo.

A magnitude da área de superfície de um catalisador determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e conseqüentemente é determinante na atividade e/ou efetividade deste catalisador em uma reação química. Nesse contexto, devido à importância do estudo da área superficial na catálise, os dados das características estruturais e superficiais das ferritas foram avaliados (Tabela II). O valor médio de área superficial de  $48 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  obtido para as ferritas sem tratamento térmico comprovou a boa reprodutibilidade das reações de combustão, corroborando o valor de área superficial de  $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  observado para a mistura M6R e também com o valor de área superficial de  $48,89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  da ferrita sem calcinação obtida em [24]. O presente estudo possibilitou observar que o tratamento térmico realizado a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , embora não tenha provocado redução significativa no diâmetro dos poros, provocou uma redução significativa da área superficial e conseqüentemente do volume de poros das ferritas, o que pode ser fomentada pela eliminação das fases secundárias e de possíveis vestígios de carbono segregados na superfície da ferrita Ni-Zn oriundo da queima incompleta de reagentes utilizados durante a síntese, além do possível efeito de sinterização que pode promover a compactação das partículas. De uma maneira geral, as amostras não apresentaram variações significativas de diâmetro de poro, sendo que esta característica superficial sugeriu a formação de materiais mesoporosos, de acordo com os valores estabelecidos pela IUPAC para diâmetro de poros em estruturas sólidas: diâmetro menor do que  $2 \text{ nm}$ , entre  $2$  e  $50 \text{ nm}$  e superior a  $50 \text{ nm}$  são chamados de microporos, mesoporos e macroporos, respectivamente [43, 44]. Apesar

dos trabalhos reportados na literatura [23, 24, 26] abordarem a síntese do mesmo sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , via reação de combustão, como um método consolidado, prático, rápido, com rendimentos satisfatórios e possibilidade de obtenção de material monofásico, quando se comparam os difratogramas e os valores de área superficial ( $S_{\text{BET}}$ ) dos trabalhos anteriormente citados com o sistema  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtido no presente estudo (catalisador S1), o qual foi classificado como polifásico, percebeu-se uma grande semelhança. Essas características comparativas sugeriram a existência de fases secundárias de baixa cristalinidade que não foram identificadas nos outros trabalhos [23, 24, 26]. Esse fato pode ser justificado pela possibilidade de identificação das fases secundárias nas amostras S1, com e sem calcinação, apenas após a realização da análise de difração em passo lento para eliminar possíveis ruídos.

Para avaliar as características superficiais na reprodutibilidade das ferritas Ni-Zn obtidas da reação de combustão e o efeito dessas características após o tratamento térmico para a obtenção do catalisador monofásico foram realizadas as isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  (Fig. 5). As isotermas das ferritas obtidas da combustão (Fig. 5a) apresentaram características semelhantes entre si, com perfil de isoterma do tipo II, que caracteriza um processo de adsorção que ocorre em materiais não porosos ou macroporosos. Quando comparadas com as isotermas das amostras com tratamento térmico (Fig. 5b), percebeu-se uma alteração, devido ao surgimento de histerese, para uma isoterma do tipo IV, que sugeriu uma característica mesoporosa dos materiais. As histereses formadas apresentaram um perfil de *loop* do tipo H3 com tendência singular para *loop* do tipo H2, o que indicou a presença de sólidos com poros de diversos tipos de formatos e tamanhos, geralmente desordenados sem

Tabela II - Diâmetro médio de cristalito para o plano (311),  $D_{311}$ , e cristalinidade obtidos a partir dos padrões de DRX e resultados obtidos a partir de medições de adsorção de  $\text{N}_2$  (área superficial -  $S_{\text{BET}}$ , volume do poro -  $V_p$ , e diâmetro do poro -  $d_p$ ) para as amostras das ferritas obtidas das reações de reprodutibilidade e do processo de calcinação.

[Table II - Mean crystallite diameter for the plane (311),  $D_{311}$ , and crystallinity obtained from XRD patterns and results obtained from  $\text{N}_2$  adsorption measurements (specific surface area -  $S_{\text{BET}}$ , pore volume -  $V_p$ , and pore diameter -  $d_p$ ) for ferrite samples obtained from the reproducibility reactions and calcination process.]

Ferrita	$D_{311}$ (nm)	Cristalinidade (%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
S1	21,6	48,0	42	0,022	3,38
S2	20,6	47,1	49	0,025	3,38
S3	21,2	61,5	41	0,017	3,34
S4	31,1	48,0	51	0,032	3,35
S5	24,9	51,4	55	0,034	3,33
S6	23,4	36,3	52	0,032	3,35
Média±desvio	24±4	49±8	48±6	0,027±0,007	3,35±0,02
M6R	23,4	42,2	53	0,033	3,34
S1_Cal-800/30	30,8	44,5	15	0,016	3,29
S1_Cal-800/20	42,2	72,1	10	0,011	3,34
S1_Cal-800/2	43,5	81,6	13	0,014	3,37

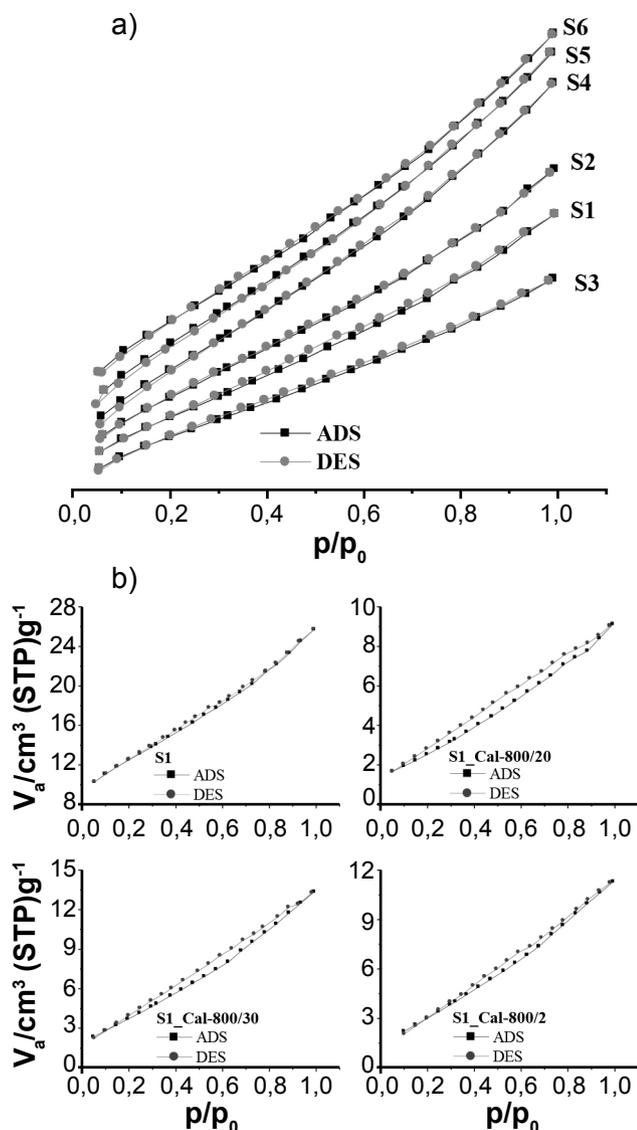


Figura 5: Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das ferritas Ni-Zn (S1, S2, S3, S4, S5 e S6) (a) e da ferrita S1 antes e após calcinação a 800 °C com taxa de aquecimento de 30, 20 e 2 °C/min (b).

[Figure 5: Nitrogen adsorption/desorption isotherms of Ni-Zn ferrites (S1, S2, S3, S4, S5 and S6) (a), and of ferrite S1 before and after calcination at 800 °C with heat rate of 30, 20 and 2 °C/min (b).]

morfologia definida ou em forma de fendas estreitas com indicações de estrangulamento, observados em agregados não rígidos de partículas do tipo placa [43]. Os valores de diâmetro de poro e os perfis das isothermas corroboraram o indicativo de que as ferritas obtidas possuíam características de superfície desordenadas com regiões não porosas e outras regiões que possuíam mesoporos ou macroporos com diversos tipos de formatos e tamanhos, estando estas observações em acordo com as características superficiais observadas na microscopia eletrônica de varredura realizada, cujos resultados são apresentados na Fig. 6.

As imagens de MEV (Fig. 6a) ilustram as características morfológicas para as amostras em estudo, as quais possibilitaram perceber aspectos de blocos irregulares

frágeis com uma elevada porosidade advinda possivelmente do processo de síntese por combustão. É possível inferir ainda que as amostras possuíam poros visíveis com placas aglomeradas possivelmente adsorvidas fisicamente sobre a superfície das ferritas com aparência de finos focos. Possivelmente as fases secundárias foram formadas na superfície ou segregadas da fase principal e a calcinação favoreceu a redução da área superficial e consequentemente os valores do volume de poros. Na Fig. 6b, correlacionada com a Fig. 6a, por exemplo, pode-se observar a porosidade mais exposta e a diminuição dos aglomerados floculados maiores em decorrência da difusão atômica de partículas floculadas menores. Logo, à medida que a taxa de aquecimento diminuiu na calcinação, as superfícies das partículas tornaram-se menos rugosas e mais compactadas. Já nas Figs. 6c e 6d nota-se a formação de aglomerados maiores e uniformes, com uma diminuição acentuada da porosidade, possivelmente favorecida pela entrada de partículas floculadas menores fechando os poros. De uma forma geral, observou-se que as amostras apresentaram formas de blocos irregulares e porosos, com distribuição larga de tamanho. O tratamento térmico independente da taxa de aquecimento favoreceu a difusão das partículas floculadas menores e consequentemente causou um crescimento dos blocos aglomerados menores. Isso favoreceu de um modo geral uma maior uniformidade desses aglomerados, porém mantendo ainda uma distribuição larga de tamanho.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores sem (S1) e a mesma com calcinação a 800 °C (S1\_Cal30, S1\_Cal20 e S1\_Cal2) encontram-se ilustradas na Fig. 7. Para cada catalisador foram ilustradas as curvas acumulativas da faixa de distribuição das partículas (curvas em formato de 'S') e o histograma de frequência da distribuição das populações de partículas com mesmo diâmetro. A distribuição do tamanho das partículas dos catalisadores apresentaram comportamento monomodal e levemente assimétrico, pois todos os valores centrais da média  $d(4,3)$ , mediana  $d50$  e moda foram muito próximos, evidenciando uma pequena assimetria para todas as amostras dos catalisadores. O catalisador sem tratamento térmico (amostra S1) apresentou tamanho de aglomerados de partículas com distribuição larga, compreendida entre 30 e 180 nm, com diâmetro médio de 66,6 nm. Observou-se que a calcinação provocou um estreitamento na faixa de distribuição dos aglomerados de partículas, onde as amostras calcinadas apresentaram uma faixa de diâmetro de partícula entre 20 a 120 nm e tamanhos médios de partícula de: 44,3 nm (S1\_Cal30), 41,3 nm (S1\_Cal20) e 45,8 nm (S1\_Cal2). De acordo com esses dados, após o tratamento térmico, ocorreu uma redução no tamanho médio das partículas. Os parâmetros  $d10$  e  $d90$  estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente. Logo, os valores  $d10$  indicam que 10% da população acumulativa possuíam tamanhos de partícula inferiores a 32,9 nm para o catalisador sem calcinação (S1) e para os catalisadores calcinados: 22,7 nm (S1\_Cal30), 20,5 nm (S1\_Cal20) e 22,3 nm (S1\_Cal2). Já os valores  $d90$

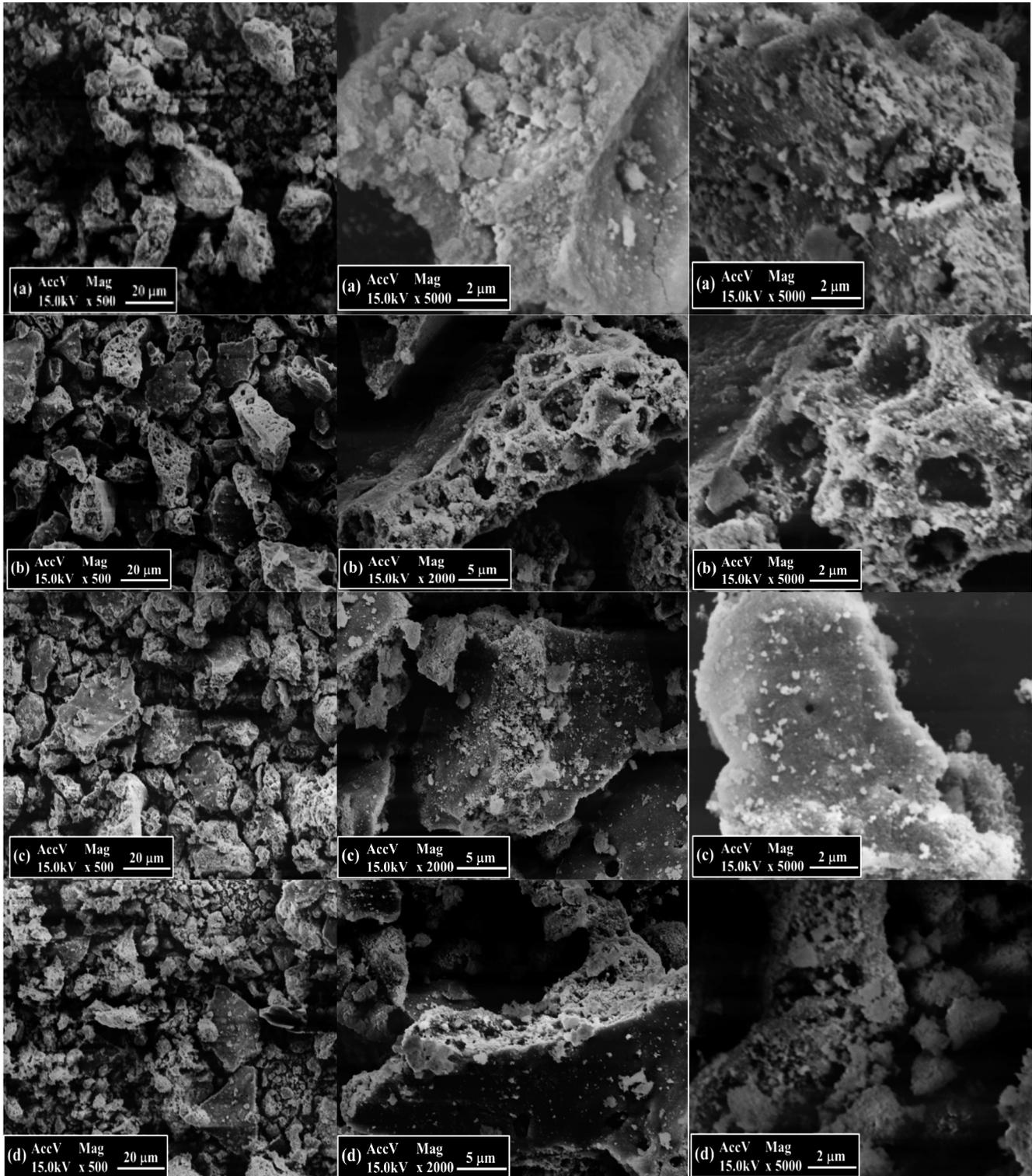


Figura 6: Micrografias de MEV das amostras de ferrita Ni-Zn S1 sem calcinação (a) e calcinada a 800 °C com taxa de aquecimento de 30 °C/min (b), 20 °C/min (c) e 2 °C/min (d).

[Figure 6: SEM micrographs of Ni-Zn ferrite S1 samples without calcination (a) and calcined at 800 °C with heating rate of 30 °C/min (b), 20 °C/min (c), and 2 °C/min (d).]

indicam que 90% da distribuição de tamanho das partículas são inferiores a 102,4 nm para a amostra S1, 68,1 nm para a amostra S1\_Cal30, 61,3 nm para a amostra S1\_Cal20 e 69,6 nm para a amostra S1\_Cal2. Os dados de análise granulométrica corroboraram o perfil de comportamento dos

dados obtidos no ensaio de área de superfície (BET) e das características superficiais observadas pelas micrografias de 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

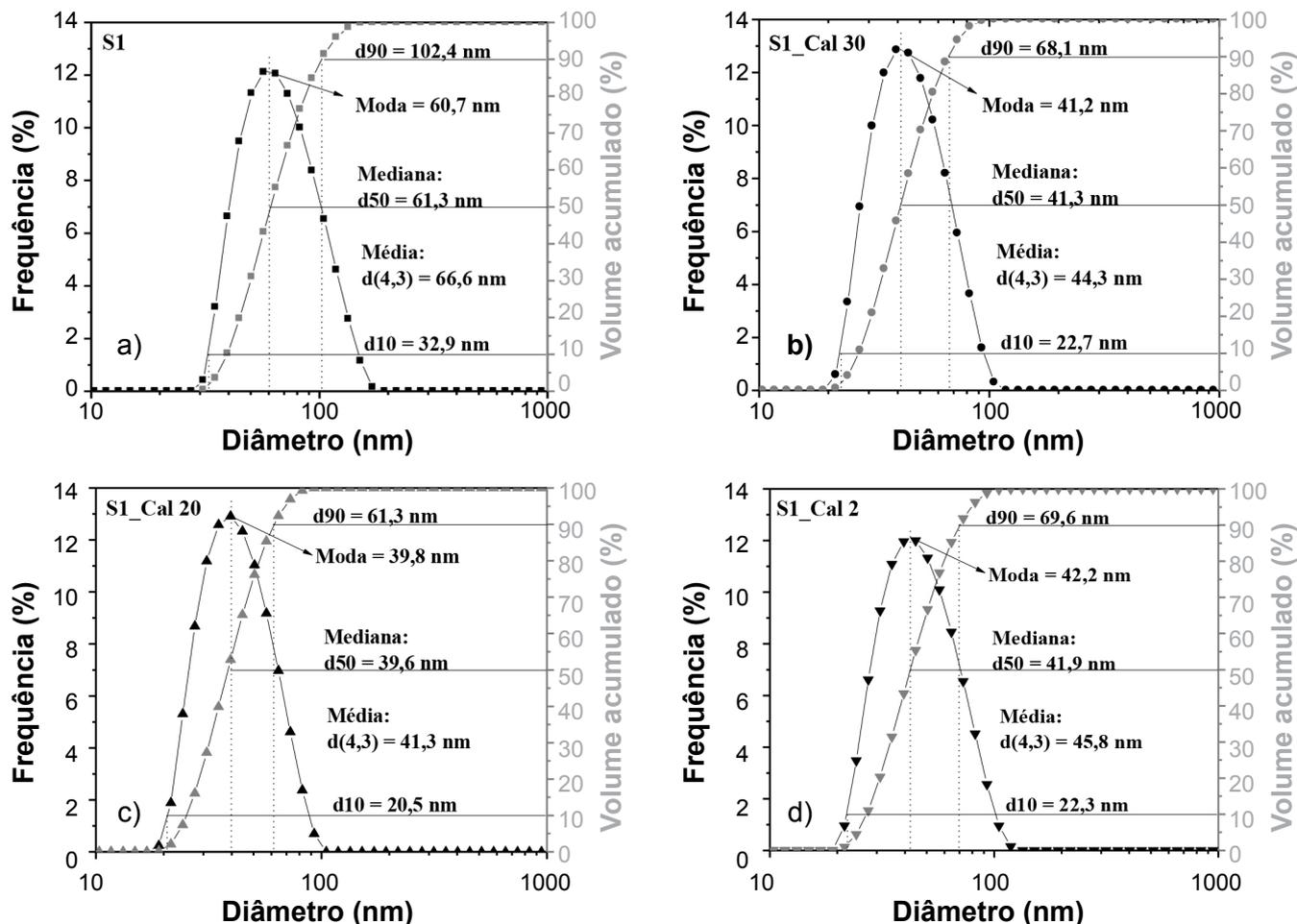


Figura 7: Histograma e curvas de distribuição de tamanho de partículas dos catalisadores Ni-Zn: a) S1; b) S1\_Cal30; c) S1\_Cal20; e d) S1\_Cal2.

[Figure 7: Histogram and particle size distribution curves of the catalysts Ni-Zn: a) S1; b) S1\_Cal30; c) S1\_Cal20; and d) S1\_Cal2.]

uma redução significativa no tamanho das partículas quando comparado o catalisador sem tratamento térmico aos catalisadores calcinados, apresentando uma média de redução de 37% do tamanho das partículas.

#### Desempenho catalítico

A avaliação catalítica das ferritas obtidas, classificadas como catalisadores sem (S1) e com calcinação a 800 °C (S1\_Cal30 e S1\_Cal2), foi realizada com a proposta de identificar qual das ferritas, polifásica ou monofásica, apresenta melhor comportamento catalítico na conversão em ésteres de ácidos graxos e como as características morfológicas destes catalisadores podem contribuir na conversão em biodiesel. A Fig. 8 ilustra os desempenhos catalíticos dados pelas porcentagens de ésteres convertidos nas reações e quantificados por cromatografia gasosa, além das porcentagens dos rendimentos mássicos dos produtos finais das reações TES, calculadas após os processos de purificação. Os testes catalíticos foram realizados utilizando as condições reacionais 180 °C, 1 h, razão molar óleo:álcool 1:12, 20 g de massa do óleo e 2% de catalisador S1, S1\_Cal30 e S1\_Cal2 na reação TES metílica e etílica e, de

maneira geral, observou-se que os catalisadores favoreceram conversões satisfatórias em ésteres de ácidos graxos na etanolíse de 71,1%, 64,2% e 69,7% e na metanolíse de 84,1%, 73,3% e 69,8%, respectivamente. Observou-se também que as reações catalíticas com a utilização do metanol na presença dos catalisadores polifásicos S1 e S1\_Cal30 foram mais ativas, seguidas da reação com etanol na presença do catalisador S1. 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 mais complexa do que pela metílica, devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool provocar 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 [23, 45]. Levando em consideração que os maiores valores de conversão do processo catalítico 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. Embora a conversão em ésteres tenha sido observada em maior quantidade na metanolíse

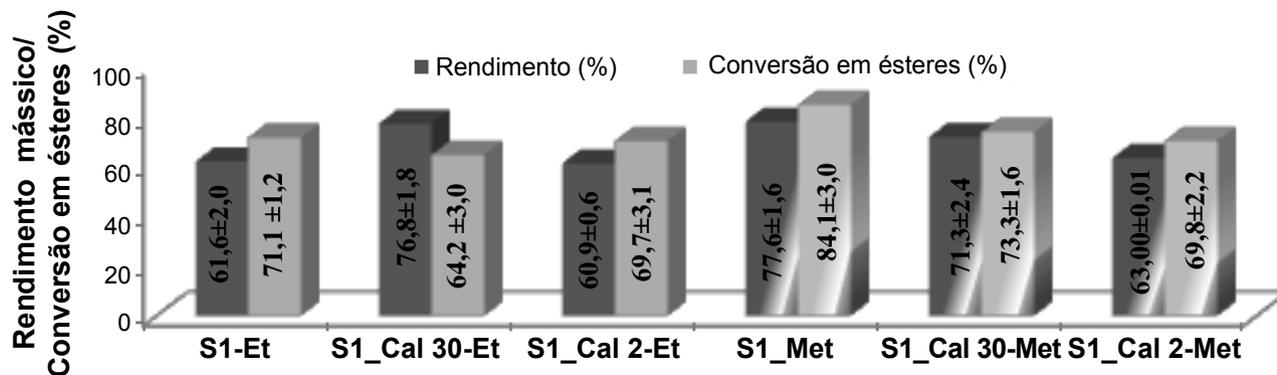


Figura 8: Resultados dos rendimentos em massa práticos e a conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) obtidos na presença dos catalisadores S1, S1\_Cal30 e S1\_Cal2.

[Figure 8: Results of the practical mass yields and the conversion of the frying oil to ethyl (Et) and methyl (Met) esters obtained in the presence of the catalysts S1, S1\_Cal30 and S1\_Cal2.]

quando comparado com a etanolise, 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 [45].

Segundo [46], 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 ativos, pois essa característica é vital na catálise. Nesse contexto, a elevada área superficial do catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  descrita em [18, 23, 24] avaliado na catálise para produção de biodiesel corrobora os dados de área superficial e efetividade catalítica do catalisador polifásico S1 obtido nesse estudo. Pôde-se 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 consequentemente pode estar ligada ao aumento da conversão em ésteres de ácidos graxos, pois como observado o catalisador S1 apresentou melhor atividade catalítica, enquanto que o catalisador S1\_Cal2 que é monofásico, por exemplo, promoveu menor efetividade catalítica. O catalisador S1\_Cal30, na metanolise, apresentou uma conversão intermediária, indicando que a existência da segunda fase cristalina em menor quantidade ainda é um interferente significativo, pois, mesmo tendo área superficial aproximada ao observado para o catalisador monofásico S1\_Cal2, o efeito catalítico do catalisador S1\_Cal30 na metalólise ainda foi superior. É sabido que na transesterificação e esterificação, embora sejam reações químicas simples, muitas variáveis podem afetar o rendimento dessas reações, como as condições iniciais dos óleos e gorduras utilizadas, a razão molar compostos lipídicos/álcool, o tipo de álcool utilizado, a temperatura da reação, a 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. O efeito das variáveis reacionais também foi determinante e perceptível para as condições reacionais estudadas em [18, 23], que testaram a ferrita Ni-Zn na transesterificação, obtendo baixas conversões em seus respectivos estudos, com apenas 5,5% de ésteres na metanolise, 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 avaliada, 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, reduzindo assim a área de contato e consequentemente a livre participação dos sítios ativos na reação, assim como observada e justificada a baixa conversão obtida em [18].

Os resultados do presente estudo foram comparados com os trabalhos anteriormente citados [18, 23, 24], devido à forte relação que possuem o que possibilitou a avaliação e a identificação das condições reacionais que mais favoreceram a produção de biodiesel quando utilizado o catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  obtido por reação de combustão. Os dados expostos na Fig. 8 possibilitaram observar também que os perfis de rendimentos mássicos de biodiesel obtidos em rota metílica corroboraram 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 dos 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 Fig. 9, são valores identificados e quantificados pelas análises de cromatografia gasosa e índice de acidez, respectivamente. Os dados apresentados nas Figs. 8 e 9 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 (Fig. 8)

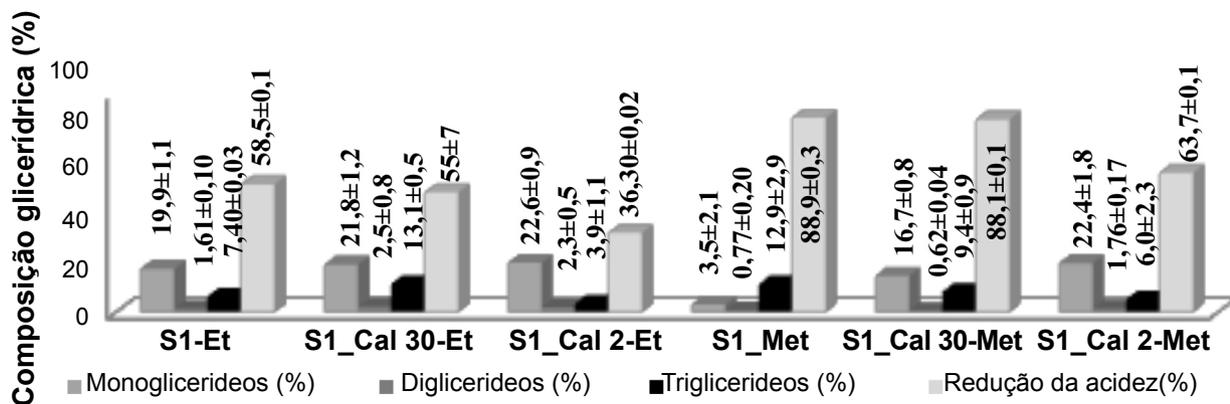


Figura 9: Resultados do percentual dos glicéridos não convertidos em ésteres e do percentual de ácidos graxos livres consumidos durante os testes catalíticos dos catalisadores S1, S1\_Cal30 e S1\_Cal2 por rota etílica (Et) e metílica (Met).

[Figure 9: Results of percentage of non-esterified glycerides and percentage of free fatty acids consumed during the catalytic tests of the catalysts S1, S1\_Cal30 and S1\_Cal2 by ethyl (Et) and methyl (Met) route.]

com os perfis dos resíduos de triglicerídeos não consumidos na reação (Fig. 9), estes quantificados por cromatografia gasosa, sugeriram que a rota etílica possui maior interferência reacional na transesterificação, direcionando a reação para as etapas de formação de mono e diacilglicerídeos em maiores porcentagens que a rota metílica. O estudo reportado em [23] comprovou ainda a eficiência do sistema  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  na reação de TES realizada a partir de uma mistura de óleo de soja refinado com 15% em massa de ácido oleico, que simula a alta acidez característica de óleos de fritura devido a grandes quantidades de ácidos graxos livres. No ensaio, 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 próximas aos valores obtidos no presente estudo, com desvio superior de 7,3% em ésteres metílicos e 6,7% de ésteres etílicos. Como descrito anteriormente, o difratograma do  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  obtido em [23] apresenta um forte indicativo de presença de fases secundárias que possivelmente não foram percebidas pelos

autores, o que levou a sugerir ou reafirmar que a presença das fases cristalinas secundárias de ZnO e hematita podem promover a maior área superficial e conseqüentemente favorecer o aumento da conversão em biodiesel.

Considerando os maiores valores de conversão e rendimento em ésteres no processo catalítico utilizando o catalisador S1, novos testes catalíticos foram realizados aumentando as condições reacionais de massa de óleo de fritura (30 g), porcentagem de catalisador (3%) e proporção álcool:óleo (15:1) buscando aperfeiçoar o processo reacional. Os resultados de conversão em ésteres e índice de acidez obtidos são descritos na Tabela III. Perante o exposto, é notório que o aumento das condições reacionais citadas acima não promoveu significativo aumento de conversão em ésteres, no entanto houve uma melhora de aproximadamente 7,4% de rendimento mássico. A utilização de maiores condições reacionais na presença do catalisador S1 promoveu uma redução da viscosidade cinemática do biodiesel em relação à viscosidade do óleo de fritura (de 53,98 para 7,08 mm<sup>2</sup>/s), o equivalente a 86,88%, no entanto ainda não atingiu os limites

Tabela III - Resultados de índice de acidez e percentuais de conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos (Et) e metílicos (Met) obtidos na presença dos catalisadores S1, S1\_Cal30 e S1\_Cal2.

[Table III - Results of acidity index and percentage conversion of frying oil to ethyl (Et) and methyl (Met) esters obtained in the presence of the catalysts S1, S1\_Cal30 and S1\_Cal2.]

Catalisador	Conversão em ésteres <sup>1</sup> (%)	Índice de acidez <sup>2</sup> (mg KOH/g)	Rendimento mássico (%)
S1-Et	71,1±1,2	5,56±0,01	61,6±2,0
S1_Cal30-Et	64±3	6,1±0,9	76,8±1,8
S1_Cal2-Et	71,2±1,8	8,610±0,003	60,9±0,6
S1-Met	84±3	1,55±0,03	77,6±1,6
S1_Cal30-Met	73,3±1,6	1,600±0,015	71,3±2,4
S1_Cal2-Met	69,8±2,2	4,940±0,015	63,00±0,01
S1-Et	61±5	5,44±0,06	85,0±1,4
S1-Met	85±10	1,620±0,005	83,0±2,4
Óleo de fritura	Padrão inicial	13,50±0,05	Padrão inicial

<sup>1</sup> - limite ANP 07/2008: 96,5%; <sup>2</sup> - limite ANP 07/2008: 0,5 mg KOH/g.

da ANP07/2008 (3,0-6,0 mm<sup>2</sup>/s). Tais resultados reafirmaram a viabilidade do uso da ferrita Ni-Zn para promover a catálise heterogênea na produção de biodiesel, porém indicaram que ainda é necessária a otimização das variáveis reacionais para identificar a condição ideal de produção de ésteres de ácidos graxos, tais como tempo e temperatura reacional, e assim atingir os parâmetros de qualidade de biodiesel estabelecidos pela ANP. De maneira geral, os resultados indicaram que as características de composição estrutural possuem interferência significativa nas características morfológicas e superficiais dos catalisadores magnéticos, promovendo ou não a melhor distribuição de sítios ativos para participarem da reação catalítica. Os resultados comprovaram também que a ferrita Ni-Zn pode ser obtida por reação de combustão com alta reprodutibilidade e que mesmo na forma polifásica, de baixa cristalinidade, pode ser utilizada na reação de transesterificação e esterificação simultânea, produzindo biodiesel metílico ou etílico com apreciável rendimento e eficácia catalítica na obtenção de ésteres de ácidos graxos a partir do óleo de fritura com altos teores de acidez.

## CONCLUSÕES

O método de síntese da reação de combustão mostrou-se eficaz, visto que foi possível obter Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por um processo rápido e econômico, usando a ureia como combustível e recipiente com capacidade de produção de 200 g/batelada do produto, comprovando assim sua reprodutibilidade em larga escala. As condições de tratamento térmico aplicadas às amostras são viáveis industrialmente, visto que foi utilizado uma rampa de queima rápida e um patamar de queima curto. A matéria-prima para obtenção do biodiesel (óleo de fritura) foi submetida a processo de pré-tratamento relativamente simples (filtração com papel filtro) viabilizando sua aplicação comercialmente, assim como retirando do meio ambiente um rejeito causador de sérios impactos ambientais. As melhores conversões em ésteres, assim como melhor rendimento mássico, foram verificadas nas reações de TES (transesterificação e esterificação simultânea) na presença do catalisador sem tratamento térmico, visto que este apresentou em sua composição fases cristalinas secundárias (óxido de ferro e óxido de zinco). As micrografias de MEV mostraram que as três amostras apresentaram morfologia de aglomerados de blocos irregulares de aspecto frágil. O processo de calcinação favoreceu a diminuição da área superficial reduzindo assim a área de contato e em consequência houve a eliminação das fases secundárias e a formação da ferrita Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> monofásica. 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 o catalisador calcinado a uma taxa de 2 °C/min apresentou conversões significativas. Ficou claro que as características intrínsecas dos catalisadores foram um fator importante nas conversões em biodiesel, quando comparadas com as características extrínsecas do mesmo material.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e LABSMAC/UFCG pelo apoio na realização e discussão dos resultados obtidos.

## REFERÊNCIAS

- [1] K.-C. Ho, C.-L. Chen, P.-X. Hsiao, M.-S. Wu, C.-C. Huang, J.-S. Chang, *Energy Procedia* **61** (2014) 1302.
- [2] R. Kesavamoorthi, C.R. Raja, *J. Supercond. Nov. Magn.* **29** (2016) 2729.
- [3] M. Veena, A. Somashekarappa, G.J. Shankaramurthy, H.S. Jayanna, H.M. Somashekarappa, *J. Magn. Mater.* **419** (2016) 375.
- [4] A. Dumitrescu, P. Samoila, V. Nica, F. Doroftei, A. Iordan, M. Palamaru, *Powder Technol.* **243** (2013) 9.
- [5] H. Deng, H. Chen, H. Li, *Mater. Chem. Phys.* **101** (2007) 509.
- [6] J. Dantas, A.S.A. Silva, A.C.F.M. Costa, N.L. Freitas, *Rev. Eletr. Mater. Proc.* **7** (2012) 174.
- [7] X. Peng, K. Peng, W. Zhang, *Mater. Res. Bull.* **100** (2018) 138.
- [8] H. Malek, M. Haselpour, R. Fathi, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29** (2018) 4320.
- [9] H. Hou, G. Xu, S. Tan, S. Xiang, *J. Alloys Compd.* **735** (2018) 2205.
- [10] T.A. Nhlapo, J.Z. Msomi, T. Moyo, *J. Magn. Mater.* **448** (2018) 123.
- [11] A. Costa, R. Kiminami, *Rev. Propr. Ind.* **10** (2012) 2181.
- [12] M.R. Phadataré, A.B. Salunkhe, V.M. Khot, C.I. Sathish, D.S. Dhawale, S.H. Pawar, *J. Alloys Compd.* **546** (2013) 314.
- [13] L. Chauhan, A.K. Shukla, K. Sreenivas, *Ceram. Int.* **42** (2016) 12136.
- [14] M.S.R. Prasad, B.R. Babu, K. Ramesh, K. Trinath, *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** (2014) 2735.
- [15] V.C.S. Diniz, R.H.G.A. Kiminami, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, *Rev. Eletr. Mater. Proc.* **9** (2014) 157.
- [16] S.M. Olhero, D. Soma, V.S. Amaral, T.W. Button, F.J. Alves, J.M.F. Ferreira, *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) 2469.
- [17] E.F. Chagas, A.S. Ponce, R.J. Prado, G.M. Silva, J. Bettini, E. Baggio-Saitovitch, *J. Appl. Phys.* **116** (2014) 33901.
- [18] J. Dantas, E. Leal, A.B. Mapossa, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa, *Fuel* **191** (2017) 463.
- [19] A.S. Džunuzović, N.I. Ilić, M.M. Vijatović Petrović, J.D. Bobić, B. Stojadinović, Z. Dohčević-Mitrović, B.D. Stojanović, *J. Magn. Mater.* **374** (2015) 245.
- [20] A.F.F. Farias, K.F. Moura, J.K.D. Souza, R.O. Lima, J.D.S.S. Nascimento, A.A. Cutrim, E. Longo, A.S. Araujo, J.R. Carvalho-Filho, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Fuel* **160** (2015) 357.
- [21] A.M. Neris, D. Araújo, Y. Cavalcante, A.F.F. Farias, K.F. Moura, A.A. Cutrim, J.D.S.S. Nascimento, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, *Cerâmica* **61** (2015) 323.
- [22] M.F. Pereira, A.R. Silva-Neta, A.F.F. Farias, A.G.

- Souza, M.G. Fonseca, L.F.B.L. Pontes, I.M.G. Santos, *Cerâmica* **63** (2017) 82.
- [23] J. Dantas, E. Leal, A.B. Mapossa, A.S. Silva, A.C.F.M. Costa, *Matéria* **21** (2016) 1080.
- [24] J. Dantas, F.N. Silva, K.R.O. Pereira, A.S. Silva, A.C.F.M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **820** (2015) 113.
- [25] M. Avhad, J. Marchetti, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **50** (2015) 696.
- [26] S. Gan, H.K. Ng, P.H. Chan, F.L. Leong, *Fuel Proc. Technol.* **102** (2012) 67.
- [27] D. Singh-Ackbarali, R. Maharaj, N. Mohamed, V. Ramjattan-Harry, *Environ. Sci. Pollut. R.* **24** (2017) 12220.
- [28] P.M. Veiga, A.S. Luna, M.F. Portilho, C.O. Veloso, C.A. Henriques, *Energy* **75** (2014) 453.
- [29] M. Di Serio, R. Tesser, L. PengmeI, E. Santacesaria, *Energy Fuels* **22** (2008) 207.
- [30] A. Kumar, S.O. Osembo, S.S. Namango, K.H. Kiriamiti, in: *Proc. 2012 Mech. Eng. Conf. Sustain. Res. Innov.* **4** (2012) 3.
- [31] C.S. Caetano, I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheiro, *Catal. Commun.* **9** (2008) 1996.
- [32] J.L.N. Fernandes, R.O.M.A. de Souza, R.B.V. Azeredo, *Magn. Reson. Chem.* **50** (2012) 424.
- [33] L.P. Ramos, R.J. Brugnago, F.R. da Silva, C.S. Cordeiro, F. Wypych, *Quim. Nova* **38** (2015) 46.
- [34] R.Z. Raia, L.S. da Silva, S.M.P. Marcucci, P.A. Arroyo, *Catal. Today* **289** (2017) 105.
- [35] R. Bhoi, D. Singh, S. Mahajani. *React. Chem. Eng.* **2** (2017) 740.
- [36] S. Jain, K. Adiga, V.P. Verneker, *Combust. Flame* **40** (1981) 71.
- [37] AOCS, “Official method Cd 3d-63” (2017).
- [38] ASTM D445, “Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)”, **05.01** (2017).
- [39] A.C.F.M. Costa, L. Gama, F.A. Portela, V.J. Silva, R.A. Torquato, R.H.G.A. Kiminami, C.O.P. Santos, J.B.L. Oliveira, *Rev. Eletr. Mater. Proc.* **2** (2007) 10.
- [40] A.B. Mapossa, J. Dantas, V.C.S. Diniz, M.R. Silva, R.H.G.A. Kiminami, A.C.F.M. Costa, *Cerâmica* **63** (2017) 223.
- [41] A. Hajalilou, M. Hashim, H. Mohamed Kamari, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **26** (2014) 1709.
- [42] S. Ramesh, B. Chandra Sekhar, P.S.V.S. Rao, B. Parvatheeswara Rao, *Ceram. Int.* **40** (2014) 8729.
- [43] Z. Alothman, *Materials* **5** (2012) 2874.
- [44] L.J. Michot, I. Bihannic, F. Thomas, B.S. Lartiges, Y. Waldvogel, C.I. Caillet, J. Thieme, S.r.S. Funari, P. Levitz, *Langmuir* **29** (2013) 3500.
- [45] J.S. Bernardo, W.P.O. Junior, F.P. Fagundes, *Rev. Technol. Inform.* **1** (2015) 7.
- [46] H.C. Ong, H. Masjuki, T. Mahlia, A. Silitonga, W. Chong, K. Leong, *Energy Convers. Manag.* **81** (2014) 30.  
(*Rec.* 28/12/2017, *Rev.* 05/04/2018, 02/07/2018, *Ac.* 06/07/2018)