

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

**Alex Cavalcanti Feitosa**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS FERROSOS DOPADOS COM ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

CAMPINA GRANDE – PB

2017

**Alex Cavalcanti Feitosa**

**SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
ÓXIDOS FERROSOS DOPADOS COM ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DE  
BIODIESEL**

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

**Orientador:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa.

Agência Financiadora: CAPES.

Campina Grande – PB

2017

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

F311s      Feitosa, Alex Cavalcanti.  
             Síntese por reação de combustão de catalisadores à base de óxidos ferrosos dopados com alumínio para a produção de biodiesel / Alex Cavalcanti Feitosa. – Campina Grande, 2017.  
             126 f. : il. color.

             Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.  
             "Orientação: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ana Cristina F. M. Costa".  
             Referências.

             1. Óxidos Ferrosos. 2. Dopagem. 3. Catalisador Magnético. 4. Biodiesel. I. Costa, Ana Cristina F. M. II. Título.

CDU 66.097-039.672(043)

## VITAE

- Químico Industrial pela UEPB (2009)
- Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais pela UFCG (2012)

ALEX CAVALCANTE FEITOSA

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS FERROSOS DOPADOS COM ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

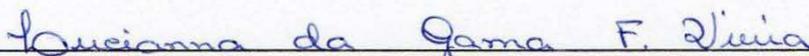
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 23/02/2017



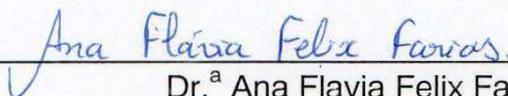
---

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



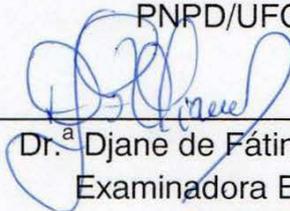
---

Dr.<sup>a</sup> Lucianna da Gama Fernandes Vieira  
Examinadora Externa  
UAEMa/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Ana Flavia Felix Farias  
Examinadora Externa  
RNPd/UFCG



---

Dr.<sup>a</sup> Djane de Fátima Oliveira  
Examinadora Externa  
DQ/UEPB



---

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

*À minha amada sobrinha Maria Alice que  
veio ao mundo para encher a vida de  
nossa família de muito amor.*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus maiores agradecimentos a Deus, meu pai, todo poderoso, que nunca me abandona frente a qualquer problema por mais extremo, nefasto, horrendo, difícil que seja. Deus nunca me abandona e em retribuição, a cada dia o agradeço imensamente, como faço aqui neste trabalho. A Pedro e Izabel, meus pais, que mesmo não tendo condições de findarem seus estudos, sempre tiveram a certeza da importância da educação na vida de cada um de seus filhos. E por isso sempre serei grato a eles. A minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Ana Cristina que soube ser amiga, professora, orientadora e conselheira, tudo num contexto pautado na amizade, no respeito e no foco na produção científica. Aos meus queridos amigos do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da UFCG, Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade – LEACQ e Laboratório de Biodiesel e Tecnologia Supercrítica da UFRN pelo companheirismo, momentos de descontração e apoio. Meu muito obrigado.

## RESUMO

O aquecimento global e outros problemas ambientais tem despertado o interesse pelo desenvolvimento de combustíveis limpos e renováveis. Dentro desse contexto, o biodiesel tem sido largamente estudado, novas rotas, catalisadores empregados, matérias-primas, processos etc. O desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos para produção de biodiesel tem tido grande interesse mundial por inúmeros fatores ambientais, econômicos e etc. Contudo, a conversão alcançada por sistemas heterogêneos são inferiores aos sistemas homogêneos. Assim, no presente trabalho foram sintetizados por reação de combustão catalisadores à base de óxido ferrosos do tipo  $Fe_{2-x}Al_xO_3$  dopados com alumínio para produção de biodiesel pelos processos de transesterificação, esterificação e interesterificação. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, análise granulométrica, análise textural, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, teor de carbono, análise termogravimétrica e medidas magnéticas. Os catalisadores foram submetidos às reações de transesterificação e interesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico com variação da razão molar. A síntese por reação de combustão foi monitorada quanto ao tempo e temperatura alcançadas. A reação por combustão foi efetiva no consumo dos reagentes, mostrando-se reprodutível, prática e rápida para sintetizar catalisadores nanoestruturados magnéticos com possibilidade de produção de pós em escala industrial. Os catalisadores foram efetivos na transesterificação alcançando conversões de até 96% em ésteres metílicos (biodiesel). Nas reações de interesterificação com acetato de metila alcançou conversões de até 92% em biodiesel com o diferencial de ser uma reação isenta de formação de glicerina. No processo de esterificação usando parâmetros brandos de reação as maiores conversões alcançadas foram de 78%. Assim, os catalisadores à base de óxidos ferrosos dopados com concentração de 1 e 1,5 moles de  $Al^{+3}$  apresentaram grande potencial de aplicação industrial na produção de biodiesel.

**Palavras-chaves:** Óxidos Ferrosos. Dopagem. Catalisador Magnético. Biodiesel.

## ABSTRACT

Global warming and other environmental problems have raised concerns and the interest for the development of clean and renewable fuels. Within the context, biodiesel has been extensively studied, new routes, used catalysts, raw materials, processes etc. The development of heterogeneous catalytic systems for biodiesel production has been worldwide interest for innumerable factors such as environmental, economic and etc., however, the conversion heterogeneous systems are inferior to homogeneous systems. Thus, in the present work, catalysts based on ferrous oxide of the  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  type were synthesized by combustion with aluminum for the production of biodiesel the by the processes of transesterification, esterification and inter-esterification. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, particle size analysis, textural analysis, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence spectroscopy by dispersive energy, carbon content, thermogravimetric analysis and magnetic property analysis. The catalysts were subjected to transesterification and interesterification reactions of soybean oil and esterification of oleic acid with variation of the molar ratio. The synthesis by combustion reaction was monitored with the time and temperature reached. The reaction by combustion was effective non-reagent consumption, showing reproducibility, practicability and a fast method to synthesize nanostructured magnetic catalysts with the possibility of production of the powder at industrial scale. The catalysts were effective in the transesterification, reaching a conversion of up to 96% in methyl esters (biodiesel). In the interesterification reactions with methyl acetate it reached conversions of up to 92% in biodiesel with the differential of being a reaction free of formation of glycerin. In the esterification process using mild reaction ranges as the highest conversions were 78%. Thus, the catalysts based on ferrous oxides doped with a concentration of 1 and 1.5 moles of  $\text{Al}^{+3}$  presented great potential of industrial production in the production of biodiesel.

**Keywords:** Ferrous Oxides. Doping. Magnetic Catalyst. Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da produção de biocombustíveis da primeira a quarta. ....	22
Figura 2 - Número de publicações científicas com foco em biocombustíveis. ....	23
Figura 3 - Mecanismo de transesterificação em biodiesel .....	25
Figura 4 - Mecanismo da reação de esterificação em biodiesel.....	26
Figura 5 - Mecanismo da reação de interesterificação.....	27
Figura 6 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP.....	28
Figura 7 - Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel.....	31
Figura 8 - Perfil de distribuição dos municípios brasileiros com produção de soja acima de 5 mil t. ....	34
Figura 9 - Exemplos de tipos de catalisadores de sistemas heterogêneos.....	37
Figura 10 - Estruturas dos cristais dos compostos de ferro: a) magnetita, b) hematita, c) goetita, d) siderita e e) pirita. ....	40
Figura 11 - Estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio de uma ferrita .....	41
Figura 12 - Representações estruturais da hematita: a) empilhamento atômico, b) sítios octaédricos formando anéis, c) Planos de compartilhamento octaédricos.....	42
Figura 13 - Dopagem por formação de solução sólida substitucional. ....	45
Figura 14 - Representação da molécula de ureia (a) duas dimensões, (b) três dimensões .....	49
Figura 15 - Fluxograma da metodologia de obtenção, caracterização e testes catalíticos. ....	54
Figura 16 - Reator de inox utilizado para as reações de transesterificação e interesterificação em biodiesel. ....	57
Figura 17 - Reatores de vidro equipado com banho termostático e refluxo, utilizado para as reações de esterificação do ácido oleico.....	58
Figura 18 - Perfil de temperatura atingida durante a síntese de reação por combustão das amostras de catalisadores. ....	66
Figura 19 - Amostras preparadas no interior do recipiente do reator – antes ( ) e após a combustão( ).....	70
Figura 20 - Espectro de difração de raios-X das amostras de catalisadores. ....	72
Figura 21 - Distribuição de aglomerados das amostras. ....	77
Figura 22 - Distribuição de partículas das amostras de catalisadores. ....	80

Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de catalisadores em escalas de 1 e 50um. ....	85
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de catalisadores. ....	86
Figura 25 - Curvas de termogravimetria das amostras de catalisadores. ....	92
Figura 26 - Curvas de histerese magnéticas (M x H) das amostras de catalisadores. ....	95
Figura 27 - Conversão em biodiesel das amostras no processo de transesterificação. ....	97
Figura 28 - Conversão em biodiesel das amostras no processo de interesterificação. ....	101
Figura 29 - Conversão em biodiesel das amostras no processo de esterificação...	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Área de plantio, produtividade e produção de oleaginosas: safra 2016/2017. ....	30
Tabela 2 - Composição de ácidos graxos contidos no óleo de soja.....	32
Tabela 3 - Produção mundial de soja: safra 2016- 2017.....	33
Tabela 4 - Principais classes dos compostos contendo ferro.....	39
Tabela 5 - Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de catalisadores e síntese do biodiesel.....	51
Tabela 6 - Valores dos reagentes utilizados, peso molecular e fórmula química. ....	52
Tabela 7 - Quantidade de reagentes total (RT) e reagentes utilizadas (RU) em cada reação de combustão na obtenção das amostras.....	54
Tabela 8 - nomenclatura das amostras e estequiometria teórica da fase. ....	55
Tabela 9 - Fenômenos observados durante os processos reacionais das amostras	69
Tabela 10 - Cristalinidade, diâmetro médio de cristalito e temperatura máxima de combustão das amostras de catalisadores. ....	75
Tabela 11 - Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores. ....	79
Tabela 12 - Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores. ....	83
Tabela 13 - Estimativa do número médio de partículas presentes em um aglomerado. ....	83
Tabela 14 - Área superficial específica (SBET), diâmetro médio de partícula (DBET), diâmetro de poro (Dp) e volume de poro (Vp) das amostras de catalisadores. ....	88
Tabela 15 - Dados de espectroscopia por fluorescência de raios-X das amostras de catalisadores. ....	89
Tabela 16 - Concentração de Al <sup>3+</sup> teórico e experimental presente de cada amostra. ....	90
Tabela 17 - Teor de carbono das amostras de catalisadores. ....	91
Tabela 18 - Parâmetros de histerese magnéticas das amostras de catalisadores....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IEA – International Energy Agency

FAME – Fatty Acid Methyl Esters

FFA – Fatty Free Acid

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

PIB – Produto Interno Bruto

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

HC – Hexagonal Compacta

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

UFMG – Universidade Federal de Campina Grande

UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

RU – Reagente Utilizados

RT – Reagentes Totais

DRX – Difração de Raios-X

FWHM – Full Width at Half Maximum

NIST – National Institute of Standards and Technology

DG – Distribuição Granulométrica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

AT – Análise Textural

BET – Brunauer, Emmett e Teller.

BJH – Brunauer, Joyner e Halenda

EDX – Espectroscopia de Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva.

TC – Teor de Carbono

TG – Análise Termogravimétrica

MM – Medidas Magnéticas

VSM – Vibrating Sample Magnetometer

CG – Cromatografia Gasosa

P.A. – Para Análise

UV/HPLC – Ultra Violet /High Performance Liquid Chromatography

FID – Flame Ionization Detector

API – Área de Padrão Interno

CPI – Concentração de Padrão Interno

AOCS – American Oil Chemists' Society

PB – Prova em Branco

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

ICDD – International Center for Diffraction Data.

IUPAC – International Union Of Pure And Applied Chemistry

## LISTA DE SÍMBOLOS

% – Percentagem

m<sup>3</sup> – Metros cúbicos

°C – Graus célsius

k – Constante cinética

Mpa – Mega pascal (unidade de pressão = 10<sup>6</sup> pa)

m<sup>3</sup>/dia – Metros cúbicos por dia

Km<sup>2</sup> – Quilômetros quadrados

t – Toneladas (unidade de peso = 10<sup>3</sup>kg)

ha – Hectares

Kg/ha – Quilograma por hectare

XIX – Dezenove algarismo romanos

CX:Y – Estrutura de ácido graxo onde “X” equivale ao número de carbonos e  
“Y” número de insaturações na estrutura

< – Menor que

α – Alfa

γ – Gama

δ – Delta

Fe<sup>+2</sup> – Símbolo químico do íon ferroso

Fe<sup>+3</sup> – Símbolo químico íon férrico

Fe – Símbolo químico do elemento ferro

Co – Símbolo químico do elemento cobalto

Mg – Símbolo químico do magnésio

Zn – Símbolo químico do elemento zinco

Nm – Unidade de comprimento nanometros (10<sup>-9</sup>m)

Cu – Símbolo químico do elemento cobre

Pb – Símbolo químico do elemento chumbo

Sm – Símbolo do elemento samário

Al<sup>+3</sup> – Símbolo químico do íon alumínio

KJ/mol – Quilojoule por mol

g/cm<sup>3</sup> – Gramas por centímetro cúbico

g/mol – Gramas por mol

g – Gramas

rpm – Rotações por minuto

H00 – Símbolo que designa amostra de hematita

H05 – Símbolo que designa amostra dopada com 0,5 mol de alumínio

H10 – Símbolo que designa amostra dopada com 1 mol de alumínio

H15 – Símbolo que designa amostra dopada com 1,5 mol de alumínio

± – Desvio padrão de uma média de dados

h – Hora

K $\alpha$ Cu – Radiação k-alfa do cobre

[hkl] – Direções numa célula cristalina

k – Símbolo grego para coeficiente de forma

$\lambda$  – Símbolo grego para comprimento de onda

Å – Ângstrom (unidade de comprimento = 10<sup>-10</sup>m)

$\mu$ m – Mícrons (unidade de comprimento = 10<sup>-6</sup>m)

$\beta$  – Largura de meia altura de pico

m<sup>2</sup>/g – Metro quadrado por grama

D<sub>BET</sub> – Diâmetro médio da partícula

$\rho$  – Densidade teórica de uma espécie

S<sub>BET</sub> – Área superficial de uma partícula

°C.min<sup>-1</sup> – Graus célsius por minuto (unidade de taxa de aquecimento)

mL.min<sup>-1</sup> – Mililitros por minuto (unidade de vazão)

Oe – Oersted

Oe.s<sup>-1</sup> – Oersted por segundo

KOe – Kilo oersted

mm – Milímetros (unidade de comprimento = 10<sup>-3</sup>m)

μL – Microlitros (unidade de volume 10<sup>-3</sup>L)

Σ – Somatório

eq.L<sup>-1</sup> – Equivalentes por litro (unidade de concentração)

mol/L – Mol por litro (unidade de concentração)

N – Normalidade (unidade de concentração)

min – Minutos

H4 – Símbolo adotado pela IUPAC para histerese referente a poros em forma de fendas uniforme

H3 – Símbolo adotado pela IUPAC para histerese referente a poros em forma de fendas não-uniforme

Tp – Tamanho de partícula

Dp – Diâmetro de poro

Vp – Volume de poro

m<sup>2</sup>/g – Metro quadrado por grama

cm<sup>3</sup>/g – Centímetro cúbico por grama

*M* – Magnetização

*H* – Campo magnético aplicado

*Hc* – Campo coercivo

*Mr* – Magnetização remanente

*Ms* – Magnetização de saturação

A/m – Ampère por metro

emu.g<sup>-1</sup> – Unidades eletromagnéticas por grama

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.1	Biocombustíveis .....	21
2.1.1	Biodiesel .....	24
2.1.1.1	Matérias-primas para Produção de Biodiesel .....	29
2.1.1.2	A Soja .....	32
2.2	Sistemas Catalíticos Heterogêneos para Produção de Biodiesel .....	35
2.3	Compostos Ferrosos .....	38
2.3.1	A Hematita .....	41
2.4	Dopagem .....	44
2.5	Reação por Combustão .....	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	Materiais .....	50
3.2	Métodos .....	51
3.2.1	Síntese dos Sistemas Catalíticos .....	51
3.2.2	Temperatura e Tempo .....	55
3.2.3	Testes Catalíticos .....	56
3.2.3.1	Processo de Esterificação .....	56
3.2.3.2	Processo de Transesterificação .....	56
3.2.3.3	Processo de Interesterificação .....	57
3.2.4	Caracterizações.....	58
3.2.4.1	Difração de Raios-X (DRX).....	58
3.2.4.1.1	Tamanho de Cristalito .....	58
3.2.4.2	Análise Granulométrica (AG).....	59

3.2.4.2.1	Distribuição e Tamanho de Aglomerados.....	59
3.2.4.2.2	Distribuição e Tamanho de Partículas.....	59
3.2.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.2.4.4	Análise Textural (BET).....	60
3.2.4.6	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	61
3.2.4.7	Teor de Carbono (TC) .....	61
3.2.4.8	Análise Termogravimetria (TG) .....	62
3.2.4.9	Medidas Magnéticas (MM) .....	62
3.2.5	Caracterização do Teor de Biodiesel.....	62
3.2.5.1	Cromatografia Gasosa (CG).....	62
3.2.5.2	Índice de Acidez .....	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1	Aferição do Tempo e Temperatura .....	66
4.2	Difração de Raios-X (DRX).....	71
4.3	Análise Granulométrica (AG) .....	76
4.3.1	Distribuição e Tamanho de Aglomerados .....	76
4.3.2	Distribuição e Tamanho de Partículas .....	80
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	84
4.5	Análise Textural (BET).....	86
4.6	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	88
4.7	Teor de Carbono (TC).....	90
4.8	Análise Termogravimétrica (TG).....	92
4.9	Medidas Magnéticas (MM).....	94
4.10	Caracterização do Teor de Biodiesel .....	97

4.10.1 Cromatografia (CG) .....	97
4.10.2 Índice de Acidez .....	103
5 CONCLUSÕES .....	106
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	108
APÊNDICE A.....	120
APÊNDICE B.....	122
ANEXO.....	124

## 1 INTRODUÇÃO

Inúmeros são os fatores que impulsionam a pesquisa pelo desenvolvimento de novas fontes de energia e/ou aperfeiçoamento das fontes energéticas existentes. As elevações no preço do petróleo, a disponibilidade limitada das reservas de petróleo existentes, a necessidade de flexibilizar a matriz energética, a necessidade da inserção de fontes renováveis e as preocupações com as questões ambientais são apenas algumas das questões de relevância na pesquisa pelo desenvolvimento de fontes energéticas.

O desenvolvimento dos biocombustíveis surgiu como uma alternativa viável para minimizar os problemas supracitados. A pesquisa e o aperfeiçoamento das gerações de biocombustíveis evidenciou a possibilidade da produção de uma fonte de energia ambientalmente correta, sustentável e que torna as dependências do petróleo cada vez menores. O biodiesel destaca-se entre os biocombustíveis mais promissores uma vez que pode ser produzido a partir de óleos comestíveis, óleos não-comestíveis e ainda microalgas que rendem cerca de 300 vezes mais biodiesel que oleaginosas (Alam *et al.*, 2015). Outro fator que agrega valor ambiental ao biodiesel é a possibilidade do uso de matérias-primas que durante a fase de plantio funcionam como absorvedoras de carbono da atmosfera (Ghorbani *et al.*, 2014).

Recentemente a literatura científica mostra que o interesse pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos (catalisadores) para a produção de biodiesel tem crescido consideravelmente. Dentro desse contexto os catalisadores à base de ferro tem apresentado significativos resultados em processos catalíticos distintos, desta maneira podem vir a ser uma alternativa promissora para a síntese de biodiesel. Estruturas cerâmicas ferrosas do tipo espinélio tem tido vasta aplicação em diversos processos tais como processo de ozonização da fenacetina, inclusive apresentando bom desempenho em sua reutilização (Qi *et al.*, 2015), oxidação aeróbica de benzoínas, apresentando elevados rendimentos (Shaikh *et al.*, 2015), processo de carbonilação oxidativa de fenóis (Zhang *et al.*, 2015) etc. As hematitas são outros compostos cerâmicos à base de ferro que tem sido bastante investigadas na pesquisa científica. Cuong *et al.* (2014) em seus estudos mostrou que a hematita apresentou conversões de até 100% em processos de benzilação de aromáticos, além de características

morfológicas desejadas para tal processo. Ruales-Ionfat *et al.*, (2015) mostraram em sua pesquisa a viabilidade do uso da hematita no processo de desinfecção solar.

Embora a catálise heterogênea na produção de biodiesel e todos seus processos envolvidos estejam bem amadurecidos, os sistemas catalíticos heterogêneos apresentam conversões em biodiesel satisfatórios, no entanto necessitam de condições mais severas de reações ao contrário de catalisadores homogêneos que dentro de condições brandas apresentam rendimentos elevados, além de serem materiais de preço acessível. Todavia, muitos inconvenientes associados ao uso dos catalisadores homogêneos os torna complicados do ponto de vista de processo e ambiental. Assim, crescem as buscas pela descoberta de um sistema catalítico heterogêneo, o qual apresente conversões tão satisfatórias quanto os homogêneos, ao tempo em que sejam economicamente viáveis, práticos e de fácil obtenção.

Em vista disso, a presente pesquisa tem como objetivo a síntese de um sistema catalítico heterogêneo (catalisadores) à base de óxidos ferrosos dopados com alumínio para a produção de biodiesel pelas rotas de transesterificação, interesterificação e esterificação metílica a partir do óleo de soja e ácidos oleico. Os catalisadores produzidos pelo processo de reação de combustão em solução, processo rápido, fácil, economicamente viável e que permite a produção de materiais nanoestruturados com características estruturais e morfológicas desejadas, além de permitir a produção em larga escala.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Biocombustíveis

Nas últimas décadas fatores como aquecimento global, associados à preocupação com a geração de energia e promoção de novas tecnologias ambientalmente sustentáveis, tem sido pauta recorrente na comunidade científica mundial e sociedade civil organizada. A geração de gases promotores do chamado “efeito estufa” tais como o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), oriundos da queima de combustíveis de origem fóssil, é uma das grandes preocupações dos ambientalistas. Dados oficiais do “*International Energy Agency*” (IEA) mostram que no ano 2014 o uso de combustíveis de origem fóssil foram responsáveis por gerar cerca de 32,4 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> para atmosfera, desse total cerca de 34% oriundos do diesel, 46% do carvão e 19% da gasolina (IEA, 2016). Assim, em vista desse contexto a pesquisa científica nas diversas áreas de atuação teve um fomento especial no sentido do desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis e ambientalmente viáveis como os biocombustíveis.

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (Anp, 2017). Essencialmente os biocombustíveis são classificados em quatro gerações. A primeira geração de biocombustíveis compreende o uso de oleaginosas comestíveis, culturas alimentares e o uso de processos de esterificação, transesterificação, pirólise e fermentação de açúcares obtendo-se como biocombustíveis o biodiesel e etanol. A segunda geração compreende o uso de óleos não-comestíveis, bagaço de cana, óleo de cozinha usado e matérias lignocelulósicas e o uso de processos de pretratamento físicos, químicos e processos termoquímicos e de fermentação obtendo-se como biocombustíveis o bioetanol, biobutanol etc. A terceira geração compreende o uso de algas como matéria-prima e o uso de processos de cultivo, extração, transesterificação ou fermentação, obtendo-se como biocombustíveis biodiesel, bioetanol, biohidrogênio. A quarta geração compreende o uso de algas e outros micróbios e processos de cultivo e de engenharia metabólica para aprisionamento de carbono dentre outros, obtendo-se como biocombustíveis biodiesel, bioetanol, biobutanol, biohidrogênio (Dutta *et al.*, 2014).

A Figura 1 ilustra esquematicamente de forma sucinta a produção dos biocombustíveis da primeira à quarta geração.

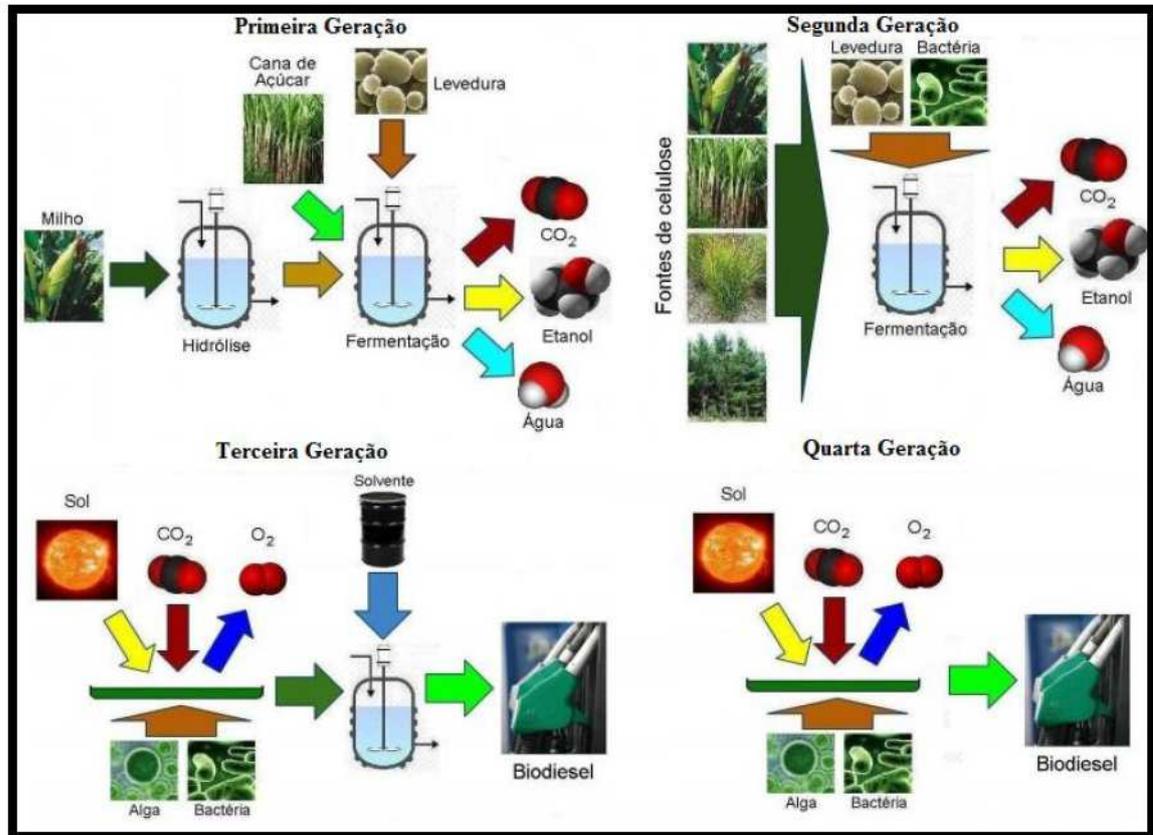


Figura 1 – Esquema da produção de biocombustíveis da primeira a quarta (Scientiaestpotentiaplus, 2017).

Após o questionamento inicial sobre a necessidade de gerar biocombustíveis visando minimizar a cada dia mais a dependência energética do petróleo, bem como as preocupações a respeito da redução nas emissões de  $\text{CO}_2$ . O desenvolvimento dos biocombustíveis oriundos de oleaginosas e/ou culturas ricas em açúcares despertou uma outra preocupação na comunidade científica: a competição de áreas cultivadas para produção dos biocombustíveis com as áreas cultivadas para fins alimentícios. Todavia, o surgimento da terceira geração de biocombustíveis com a produção de biodiesel a partir de algas mostrou que o cultivo de uma área de microalgas pode gerar de 150 a 300 vezes mais biodiesel que a mesma área sendo cultivada com oleaginosas ou plantas ricas em açúcares (Alam *et al.*, 2015), com isso não há necessidade do dimensionamento de grandes áreas para fins de produção de biocombustíveis. Outros importantes pontos de vista que valem

salientar é que estudos mostram que óleos não-comestíveis podem ser usados para produção de biocombustíveis (Ashraful *et al.*, 2014), que algumas matérias-primas para a produção do biocombustível biodiesel, por exemplo, apresentam muitos benefícios do ponto de vista ambiental: além de gerarem um biocombustível, durante a fase de plantio algumas matérias-primas agem como absorvedoras de CO<sub>2</sub> da atmosfera (Ghorbani *et al.*, 2014), além de poder reflorestar solos degradados e controlar a erosão (Mancillas *et al.*, 2015).

Assim, a cadeia produtiva dos biocombustíveis desempenha um papel de grande importância, não só pela diversificação do setor energético, minimizando as dependências do petróleo, mas pela necessidade da produção de um combustível renovável que não agrida o meio ambiente e pela funcionalidade de algumas matérias-primas utilizadas no processo que agem como sequestrantes de carbono da atmosfera.

Dentro desse contexto o interesse no desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento da produção de biocombustíveis é bastante difundida dentro da comunidade científica, o número de publicações de artigos científicos com foco em biocombustíveis revela o grau de importância que este tema apresenta.

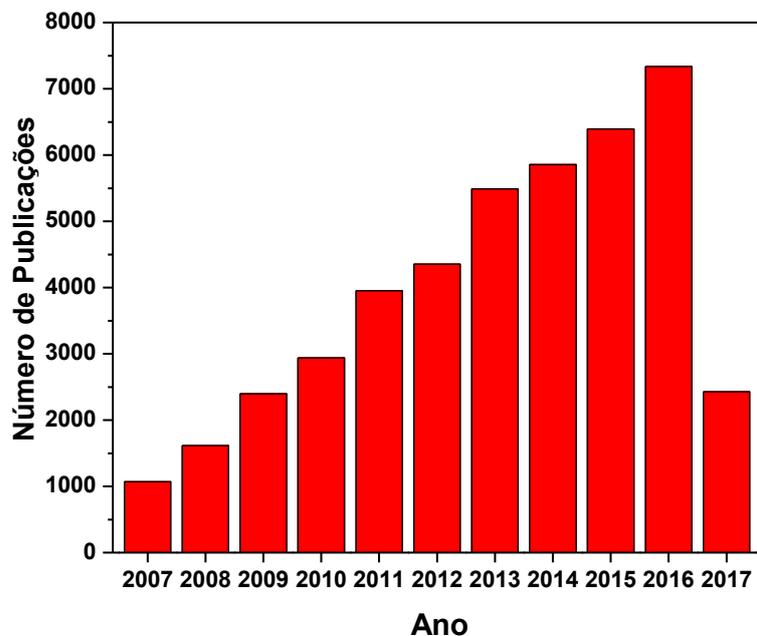


Figura 2 – Número de publicações científicas com foco em biocombustíveis.

Mediante observação da Figura 2 verifica-se que o número de publicações enfocando a produção de biocombustíveis cresce de maneira exponencial. No ano de 2007 foram publicados na base de dados do “*sciencedirect*” 1.069 artigos, ao longo dos anos seguintes o número de artigos aumentou alcançando a cifra de 7.336 artigos publicados no ano de 2016 (Sciencedirect, 2017), um aumento de mais de 686% no número de publicações em apenas 9 anos. No ano de 2017 o número de publicações já alcançou até a presente data a cifra de 2.427 artigos, ou seja, apenas nos primeiros dois meses do ano o número de publicações é maior que o alcançado em todo o ano de 2009. Esse interesse crescente na pesquisa científica com foco na produção de biocombustíveis, configura-se também inserido no setor energético mundial. No mundo, a produção de biocombustíveis no ano de 2015 foi cerca de 74,847 milhões de toneladas de biocombustíveis.

Desse total, os Estados Unidos são responsáveis pela produção de 41,4% ocupando o lugar de maior produtor de biocombustíveis do mundo, seguido pelo Brasil com 23,6% e Alemanha com 4,2% (Bp, 2017). No Brasil a produção de biocombustíveis remonta aos anos 70 com a criação do Programa Próalcool que objetivava a substituição da gasolina por álcool ao tempo em que fomentava a industrial sucroalcooleira. Com o passar dos anos, o desenvolvimento de tecnologias automotivas e os mercados nacionais e internacionais promoveram flutuações no setor produtivo do álcool, bem como no interesse inicial do Programa Próalcool. Atualmente, todo o combustível, gasolina, comercializado no Brasil, contém 25% de etanol anidro (Anp, 2017).

A produção dos biocombustíveis etanol e biodiesel no Brasil desponta como uma fonte energética importante dentro da matriz energética nacional, o etanol produzido em 2015 foi de 30,2 milhões de m<sup>3</sup> e o biodiesel no mesmo ano foi de 3,42 milhões de m<sup>3</sup>, que representam 5,3% e 1,1% da matriz energética nacional, respectivamente (Mme, 2017).

### **2.1.1 Biodiesel**

O biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (Anp, 2017). A produção do

biodiesel em geral envolve a reação de uma fonte lipídica seja gordura, ácidos graxos ou óleos com um álcool de cadeia curta geralmente metanol ou etanol, e com ou sem o uso de um catalisador. Dentre os processos de obtenção, a presente pesquisa abordará apenas os processos que tem despertado maior interesse na pesquisa científica: esterificação e transesterificação. Além de um novo processo que possibilita a produção de biodiesel isento de glicerina: a interesterificação.

No processo de transesterificação a reação transcorre em três etapas consecutivas, na qual cada álcool reage com triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo gerando um éster (biodiesel) em cada etapa e glicerol ao final da reação (Likozar *et al.*, 2014). A Figura 3 ilustra o mecanismo da reação de transesterificação em biodiesel.

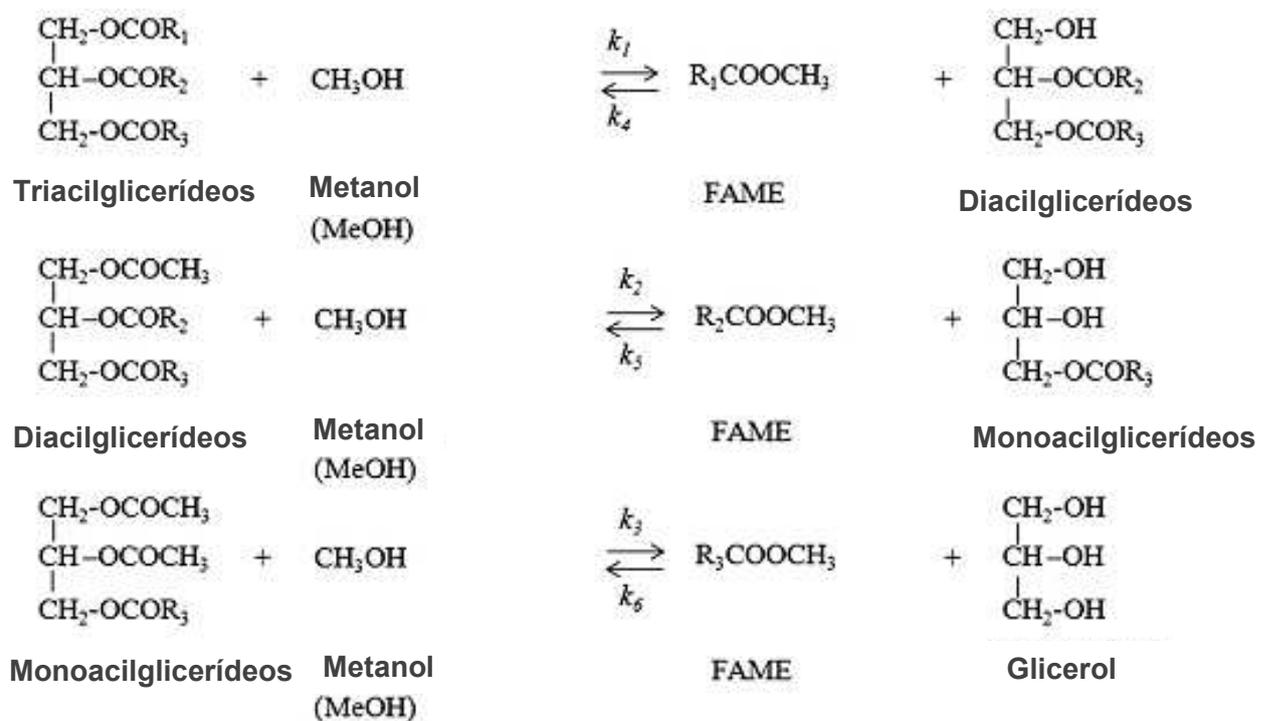


Figura 3 – Mecanismo de transesterificação em biodiesel (Ang, 2015).

Na reação de transesterificação o processo pode ocorrer com ou sem uso de catalisador, geralmente, em condições brandas de reação, é utilizado um catalisador com intuito de acelerar a reação e maximizar o rendimento, todavia o uso de condições supercríticas pode dispensar o uso do catalisador. Nesse processo os parâmetros reacionais são severos, utilizando razões molares de 1:40 - 1:60 óleo/álcool, temperaturas de 300 - 400°C, sob pressões de até 10 - 17Mpa, nessas

condições pesquisadores obtêm rendimentos em torno de 90% em biodiesel em poucos minutos sem uso de catalisador algum (Ang *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2015). A reação de transesterificação também é relatada na literatura científica como alcóolise, sendo que os termos químicos metanólise e etanólise são comumente empregados quando o álcool utilizado no processo é metanol e etanol, respectivamente (Reyero *et al.*, 2015). Vale salientar que a reação de transesterificação não está condicionada necessariamente ao uso do metanol e etanol, vários outros tipos de álcoois podem ser utilizados na reação como isopropanol, butanol, terc-butanol etc. Entretanto, devido às características físico-químicas o metanol e etanol são álcoois que apresentam uma cinética de reação favorecida promovendo rendimentos em biodiesel mais satisfatórios (Levec, 2014).

No processo de esterificação, os ácidos graxos reagem com um álcool, gerando um éster e água como produtos. A esterificação é um processo com uma cinética de reação mais simples que a transesterificação, e dependente dos ácidos graxos envolvidos na reação e do teor de umidade, visto que a água atua como agente inibidor da reação (Zanuttini *et al.*, 2014). A Figura 4 ilustra o mecanismo da reação de esterificação.

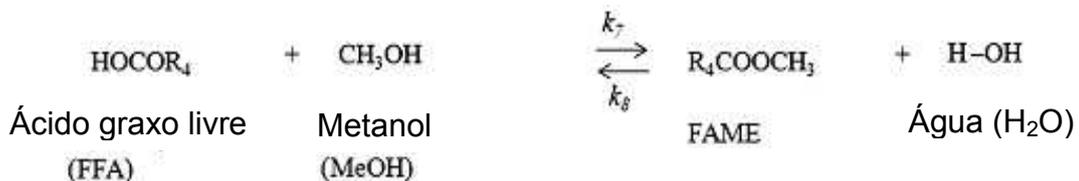


Figura 4 – Mecanismo da reação de esterificação em biodiesel (Ang *et al.*, 2015).

Industrialmente o processo de esterificação não é viável para produção de biodiesel em larga escala em vista das características do processo e das matérias-primas envolvidas, cerca de 70 a 85% dos custos da produção de biodiesel via transesterificação está associado a matérias-primas envolvidas (Poonjarernsilp *et al.*, 2015). Utilizando o processo de esterificação haveria necessidade de uma etapa intermediária de hidrólise do óleo vegetal, além do inconveniente de formação de sabões quando utilizando certos catalisadores básicos (Alegría *et al.*, 2015).

Embora os processos mais usuais de síntese de biodiesel como transesterificação e esterificação utilizem uma fonte lipídica quer seja gordura, óleo

ou ácidos graxos para reagir com um álcool, recentemente um processo conhecido por interesterificação, no qual não faz uso de álcool, tem sido amplamente publicados por diversos pesquisadores para produção de biodiesel. No processo de interesterificação em biodiesel se utiliza as mesmas fontes lipídicas (óleos vegetais, gorduras, ácidos graxos) utilizadas no processo de transesterificação, entretanto utiliza-se um éster ao invés de um álcool, geralmente acetato de metila ou acetato de etila. A grande vantagem do processo de interesterificação frente ao processo de transesterificação relatado pelos pesquisadores é que no produto final não há formação de glicerol, mas do composto triacetina (Galia *et al.*, 2014). A Figura 5 ilustra o mecanismo da reação de interesterificação.

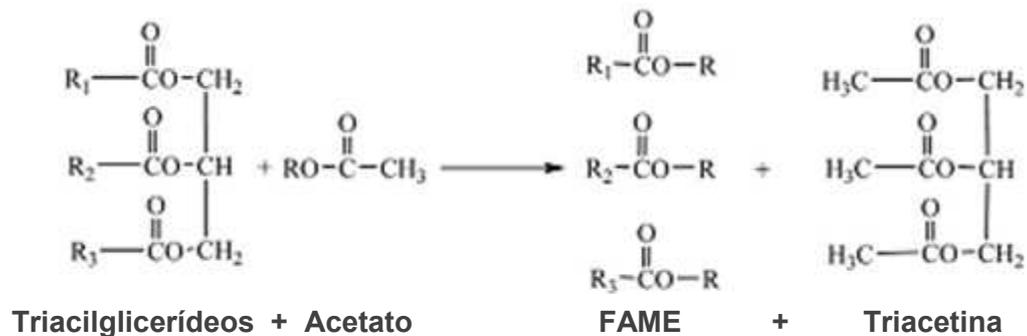


Figura 5 – Mecanismo da reação de interesterificação (Galia *et al.*, 2014).

Observando a Figura 5 pode-se constatar que o mecanismo de reação do processo de interesterificação é semelhante ao processo de transesterificação. Entretanto, os reagentes e produtos envolvidos nos dois processos diferem, enquanto na transesterificação um triacilglicerídeo reage com um álcool dando origem a biodiesel e glicerol, no processo de interesterificação o triacilglicerídeo reage com um éster (acetato) dando origem ao biodiesel e triacetina. Pesquisadores relatam que esse processo apresenta algumas vantagens frente à transesterificação, economia de tempo, visto que não há necessidade de separação da glicerina pois a mesma não é formada no produto final, além da triacetina formada como subproduto funcionar como aditivo ao biodiesel formado (Damme *et al.*, 2014).

A produção de biodiesel no Brasil cresce a cada ano, em 2015 o país produziu 3,93 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel. Esse montante da produção correspondeu a 1,1% do total da matriz energética brasileira, fato que colocou o biodiesel em lugar

de destaque do setor energético nacional (Anp, 2017). Até janeiro do ano de 2017 foi contabilizado a existência de 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) para operação no País, com este total a capacidade de produção de biodiesel é de 20.930,81 m<sup>3</sup>/dia. (Anp, 2017).

A Figura 6 ilustra a evolução da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP.

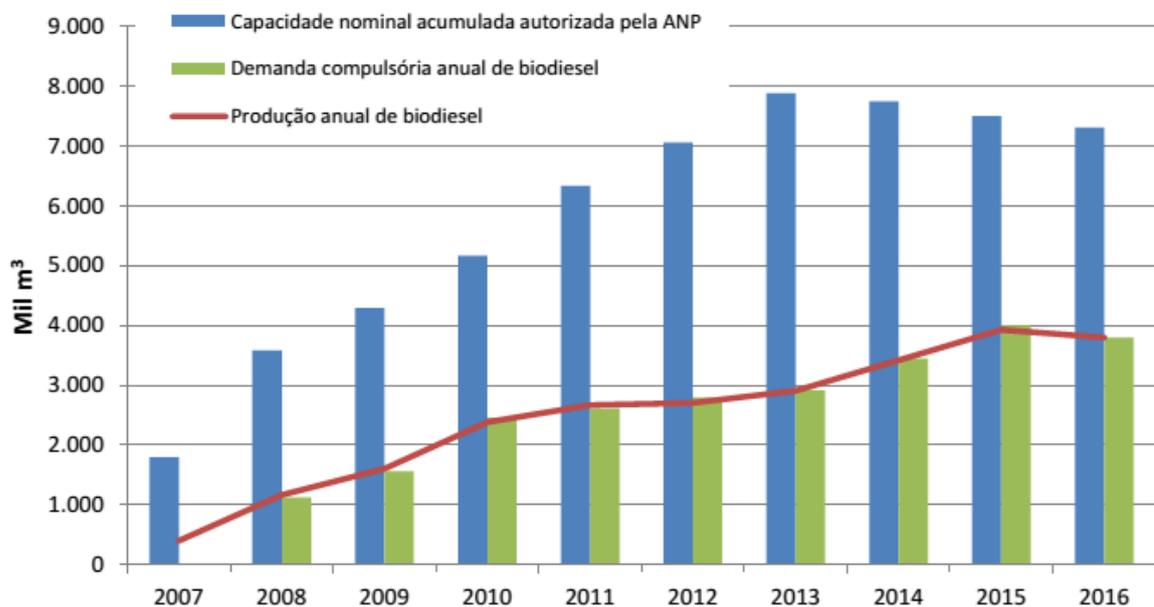


Figura 6 – Evolução anual da produção, da demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP (Anp, 2017).

Observando a Figura 6 pode-se notar que a linha em vermelho que representa a produção de biodiesel apresenta-se sempre rente às barras em verde que representam a demanda compulsória anual de biodiesel. Ou seja, os dados da ilustração mostram que desde o ano de 2008, todo o biodiesel produzido no Brasil supri apenas a carência da demanda compulsória estipulada pela legislação em vigor, não há, portanto, um excedente de biodiesel produzido no país que possa ser destinado a outros mercados consumidores. Os dados oficiais da ANP mostram ainda que embora a região Centro-oeste figure como a maior produtora de biodiesel do país, a demanda de biodiesel nessa região é a quarta do país, ficando atrás das regiões Sul, Sudeste e Nordeste. As regiões Sul e Centro-oeste são as únicas autossuficientes em biodiesel no tangente a demanda e produção (Anp, 2017).

Dentro desse contexto as regiões Nordeste, Norte e Sudeste precisam importar biodiesel para supri sua demanda interna.

#### **2.1.1.1 Matérias-primas para Produção de Biodiesel**

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) óleos são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais que podem conter quantidades de outros lipídeos (Anvisa, 2017). Na produção de biodiesel, como supramencionado, o biodiesel é produzido utilizando uma fonte lipídica (ácidos graxo, óleos, gordura) reagindo com um álcool, quando utilizados os processos de transesterificação (Levec, 2014) e esterificação (Ilgen, 2014) ou reagindo com um éster (acetato alquílico) quando pelo processo de interesterificação (Damme *et al.*, 2014; Galia *et al.*, 2014). A princípio qualquer óleo vegetal pode ser utilizado como fonte lipídica para produção de biodiesel, desde óleo comestíveis (Levec, 2014) a óleos não-comestíveis (Chen *et al.*, 2014), contudo muitas pesquisas científicas na produção de biodiesel tem seu foco na variação do tipo de matéria-prima utilizada no processo.

A variação do tipo de matéria-prima utilizada no processo de produção de biodiesel mostra uma vasta possibilidade que vão do uso de oleaginosas não-comestíveis, banha de porco, sebo bovino, óleo de peixe, banha de carneiro, gordura de frango, e ainda combinações dessas matérias-primas tais como banhas com óleos vegetais (Adewale *et al.*, 2015).

Outra matéria-prima que tem despertado bastante interesse dos pesquisadores na produção de biodiesel são as microalgas. O desenvolvimento e posterior aperfeiçoamento das tecnologias de terceira e quarta geração de biocombustíveis revelou a importância das algas como matérias-primas para a produção de biodiesel, quer seja no tocante a capacidade de aprisionamento de carbono durante a fase de plantio (Ghorbani *et al.*, 2014), quer seja no rendimento em biodiesel de até 300 vezes superior às obtidas com oleaginosas (Alam *et al.*, 2015), ou no fato de seu cultivo não apresentar competição para com áreas destinadas a alimentação humana ou animal.

O Brasil, devido a sua extensão territorial agrícola, relevância no mercado do agronegócio internacional, clima tropical, riqueza do solo, figura como um dos maiores produtores de oleaginosas do mundo. Devido a este fator, o grande volume

de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no país ainda são de oleaginosas. As áreas agrícolas dimensionadas para produção das culturas oleaginosas revelam a importância dessas culturas para a agricultura nacional e justificam a predominância das oleaginosas como matéria-prima para produção de biodiesel. Na presente safra 2016-2017 somente para produção da soja a área estimada destinada a produção é de 33,77 milhões de hectares e para milho a área estimada é de 16,515 milhões de hectares (Conab, 2017).

O total de área terrestre destinada à produção dessas duas culturas apenas soja e milho equivale a 50,28 milhões de hectares. Para ter-se uma ideia da dimensão dessa área agrícola, toda a extensão territorial do país Uruguai mede equivalente a aproximadamente 17,6 milhões de hectares (Ibge, 2017), área territorial menor que a metade da área brasileira destinada a produção de apenas soja e milho. Tecnicamente é como se houvesse a área territorial de aproximadamente três países inteiros destinados a produção apenas de soja, milho e absolutamente mais nada. Esse contexto nos revela o grau de importância dessas duas culturas oleaginosas para a economia brasileira. A Tabela 1 apresenta dados alusivos à área de plantio, produtividade e produção de grãos de oleaginosas no Brasil.

Tabela 1 – Área de plantio, produtividade e produção de oleaginosas: safra 2016/2017

<b>Oleaginosa</b>	<b>Área (10<sup>3</sup> ha)</b>	<b>Produtividade (Kg/ha)</b>	<b>Produção (10<sup>3</sup>t)</b>
Soja	33.776,1	3.125	105.558,2
Milho	16.515,1	5.293	87.408,5
Amendoim	120,5	3.388	408,3
Algodão	911,7	1.559	1.421,3
Girassol	50,3	1.413	71,1
Mamona	29,6	454	13,4
Total	51.403,3	15.232	194.880,8

**Fonte:** Conab (2017).

Pode-se observar pelos dados contidos na Tabela 1 que um total de 51,403 milhões de hectares de terras foram destinadas a produção de oleaginosas no Brasil, com estimativa de produção dessa área é de 194,88 milhões de toneladas de

grãos de oleaginosas. Esses dados reafirmam a predominância das oleaginosas como matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil, como supramencionado. Embora, a produção de oleaginosas no Brasil demonstre a predominância e poder dessas culturas, o perfil nacional de matérias-primas utilizadas para a produção não apresenta apenas oleaginosas, se mostrando bastante diversificado. A Figura 7 ilustra o perfil nacional das matérias primas para a produção de biodiesel.

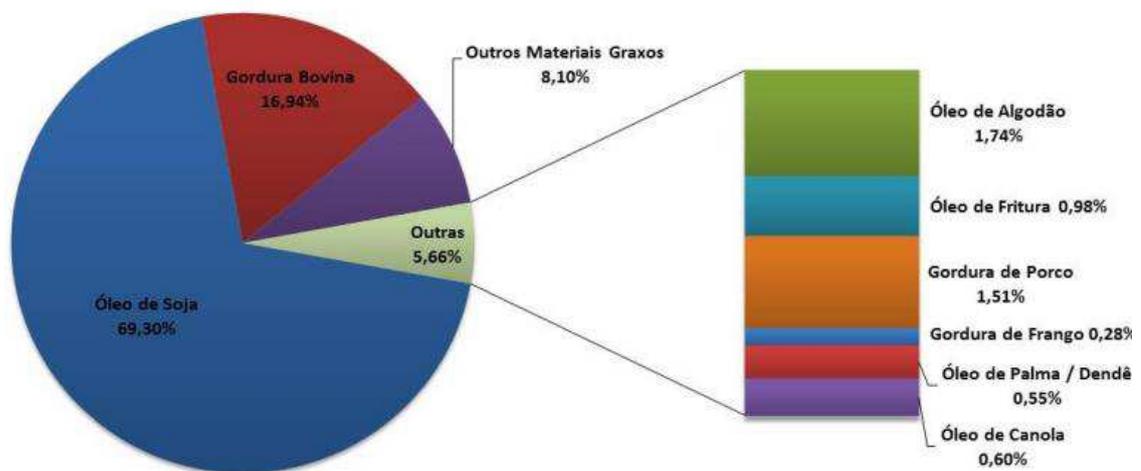


Figura 7 – Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel (Anp, 2017).

Merecem destaques no gráfico acima, o uso do óleo de algodão e o óleo de fritura. No tangente ao óleo de algodão, o cultivo da cultura agrícola algodão tem como finalidade primária a comercialização da pluma, sendo o óleo um coproduto. Assim, temos a produção de óleo oriunda de uma área dimensionada para a produção de pluma, o que implica numa maximização de produção agrícola. No tangente ao óleo de fritura, um total de 0,98% de todo o biodiesel é produzido com o óleo de fritura aproveitado, considerando que a produção de biodiesel de 2016 foi aproximadamente 3,8 milhões de m<sup>3</sup> (Anp, 2017), logo é o equivalente a 3,8 bilhões de litros de biodiesel que foram produzidos com o aproveitamento do óleo de fritura em 2016. Se considerarmos que o rendimento em biodiesel seja cerca de 90% da massa de óleo utilizada, temos que 4,2 bilhões de litros de óleo de fritura que foram aproveitados como matéria-prima. Esse volume de óleo de fritura aproveitado implica num benefício ambiental de grandes proporções, em vista de que o destino comum dos óleos de fritura à pouco tempo atrás era o descarte indiscriminado no

meio ambiente ou processos de saponificação caseiro, dentro da atual realidade o que vemos é um destino ambiental e econômico mais viável.

### 2.1.1.2 A Soja

A soja [*Glycine max* (L) Merrill] é uma leguminosa que remota seu cultivo a cerca de cinco mil anos pelos chineses, sendo introduzida no Brasil no final do século XIX, mas sua efetiva predominância no cenário nacional se deu apenas na década de 40 do século passado. A soja desempenha um papel importante no agronegócio impulsionando a economia visto que o Produto Interno Bruto (PIB) nacional está diretamente relacionado ao comércio de derivados desta cultura (Albrecht, 2014).

A soja é uma cultura rica em vitaminas essenciais para a saúde humana, bem como compostos bioativos (Silva *et al.*, 2015) seu óleo é constituído por vários ácidos graxos saturados e insaturados que tem fundamental importância na cadeia alimentar humana, como os ácidos graxos do grupo ômega. A Tabela 2 abaixo expõe os dados alusivos ao conteúdo de ácidos graxos do óleo oriundo da soja.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos contidos no óleo de soja.

Ácido graxo	Estrutura química	Valor de referência (%)
Mirístico	C14:0	< 0,5
Palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Esteárico	C18:0	1,4 – 5,5
Oleico (ômega 9)	C18:1	19,0 – 30,0
Linoleico (ômega 6)	C18:2	44,0 – 62,0
Linolênico (ômega 3)	C18:3	4,0 – 11,0
Araquídico	C20:0	< 1,0
Eicosenoico	C20:1	< 1,0
Bebênico	C22:0	< 0,5

Fonte: Borges *et al.* (2014)

Na última safra (2016-2017) a produção mundial de soja foi de 338 milhões de toneladas, os estados unidos figuraram como maior produtor mundial com uma produção total de 118,69 milhões de toneladas do grão, o Brasil destacou-se na

sequência como segundo maior produtor mundial com uma produção de 102 milhões de toneladas de soja. Todavia, embora o Brasil seja o segundo maior produtor destaca-se como o maior exportador de soja do mundo com uma exportação de 58,4 milhões de toneladas de soja (Conab, 2017). A Tabela 3 ilustra a produção para a safra 2016 - 2017 no mercado mundial e nacional, bem como o consumo dessa cultura.

Tabela 3 – Produção mundial de soja: safra 2016- 2017.

<b>Países</b>	<b>Produção (10<sup>6</sup> t)</b>
EUA	118,69
Brasil	102
Argentina	57
China	12,5
Demais países	47,8
Mundo	338

**Fonte:** Conab (2017).

Os números expostos na Tabela 3 evidenciam a importância dessa cultura alimentar na agricultura e economias nacional e mundial. Embora o Brasil seja um país com vasta produção de muitas espécies de oleaginosas, muitas delas com produção de grande relevância como por exemplo o milho, girassol e o algodão, o biodiesel produzido no país ainda tem como matéria-prima preferencial a soja respondendo por 69,3% do total da matriz nacional de matérias-primas para produção de biodiesel, como citado no tópico anterior .

Todavia, não é apenas a consolidação da produção da soja nacional que tem relação pela preferência dessa cultura para produção de biodiesel, outros fatores implicam diretamente nesta realidade: a) A soja conta com tecnologias de produção bem definidas e modernas; b) Existe uma ampla rede de pesquisa que assegura pronta solução de qualquer novo problema para a cultura; c) É um cultivo tradicional e adaptado para produzir com igual eficiência em todo o território nacional; d) Oferece rápido retorno do investimento: ciclo de 4 a 5 meses; e) É dos produtos mais fáceis para vender, porque são poucos os produtores mundiais, mas muitíssimos os compradores; f) A soja pode ser armazenada por longos períodos, aguardando a melhor oportunidade para comercialização; g) O biodiesel feito com

óleo de soja não apresenta qualquer restrição para consumo em climas quentes ou frios (Biodieselbr, 2017).

A Figura 8 ilustra o perfil da produção nacional de soja, relacionando as regiões e apenas os municípios brasileiros com produção acima de cinco mil toneladas por safra.

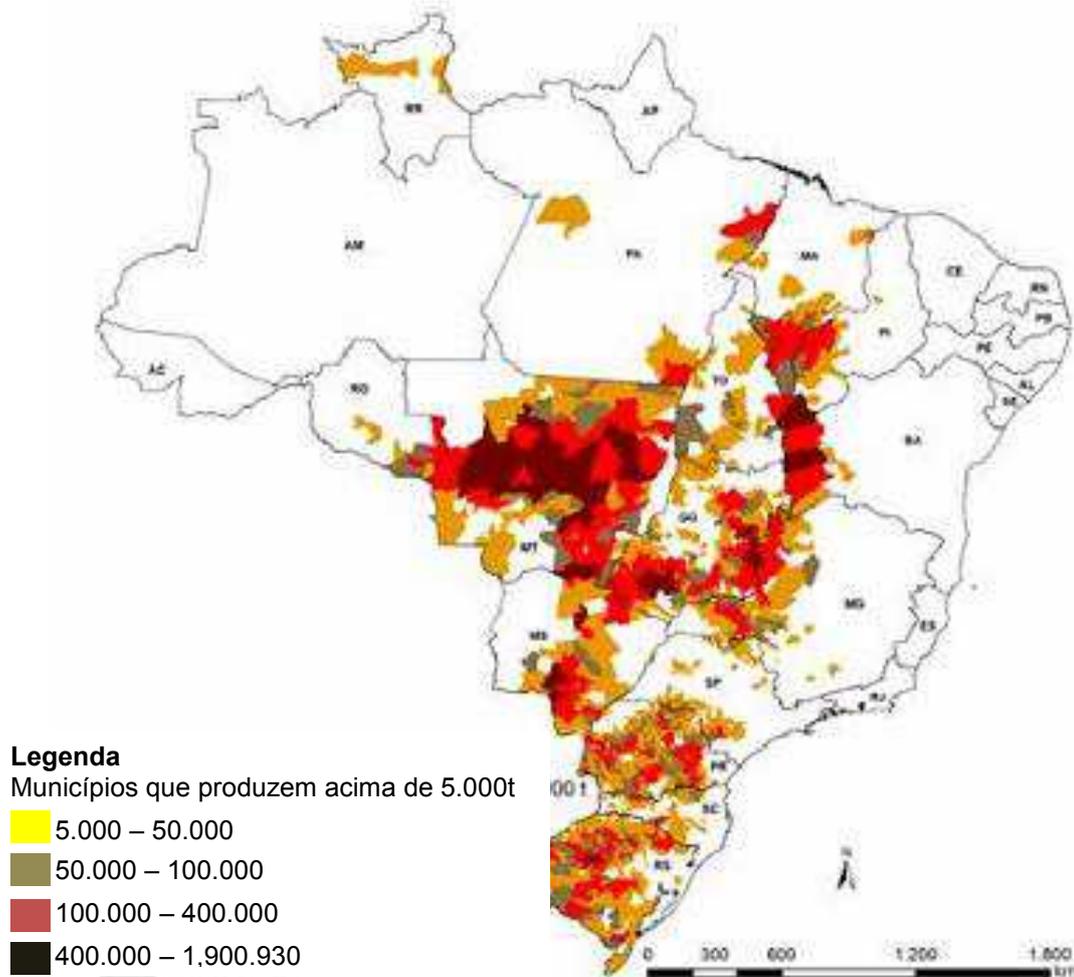


Figura 8 – Perfil de distribuição dos municípios brasileiros com produção de soja acima de 5 mil t (Conab, 2017).

Observa-se que as cidades brasileiras com maior produção da soja são as situadas na região centro-oeste, a região nordeste embora apresente uma diversidade de oleaginosas, não apresenta uma produção de soja significativa. A grande incidência de chuvas, talvez seja o ponto preponderante para a predominância da produção de soja ficar concentrada na região centro-oeste, bem como as grandes extensões de terras disponíveis, entretanto fatores econômicos são de grande relevância. Os dados do CONAB (companhia Nacional de

Abastecimento) mostram que quantidade de crédito agrícola foi de 23.787 financiamentos que foram destinados a região centro-oeste para pequeno, médio e grandes produtores de soja acarretando em cerca de 39,51% de todo o financiamento nacional para a oleaginosa (Conab, 2017).

## **2.2 Sistemas Catalíticos Heterogêneos para Produção de Biodiesel**

A produção de biodiesel em escala industrial ocorre com o emprego de sistemas catalíticos homogêneos, comumente catalisadores básicos sendo os mais utilizados, tanto o hidróxido de sódio (NaOH), quanto o hidróxido de potássio (KOH). O emprego dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisador no processo de obtenção em biodiesel tem grandes vantagens como o baixo custo e disponibilidade do catalisador no mercado e o emprego de temperaturas mais baixas no processo com rendimentos elevados em ésteres (biodiesel) em tempos menores de processo (Borges *et al.*, 2014; Rashid *et al.*, 2014). Entretanto, alguns inconvenientes da utilização do processo homogêneo, tais como formação de sabões e desperdícios de tempo e água com a etapa de separação do catalisador por lavagem (Kathiele *et al.*, 2015). Fazem com que a pesquisa científica pelo desenvolvimento de novos catalisadores para produção de biodiesel cresça a cada dia.

Uma opção catalítica para a produção de biodiesel, alternativa ao processo de catálise homogênea seria a utilização de processos com catalisadores enzimáticos os quais tem apresentado características favoráveis nos processos obtenção de biodiesel, tais como reações sob aquecimento em temperaturas mais amenas, elevada seletividade nas reações de transesterificação e esterificação, possibilidade de uso de proporção molares óleo/álcool mais brandas e biodegradabilidade das enzimas (Christopher *et al.*, 2014; Kathiele *et al.*, 2015), além dos benefícios associados ao processo e característica do catalisador, as enzimas conseguem transesterificar óleos com grande eficiência ao ponto de que a glicerina formada como coproduto tem algo grau de pureza podendo ser destinada a setores industriais que a utilizam como matéria-prima (Kathiele *et al.*, 2015). Entretanto, em detrimento de todos os citados benefícios apresentados pelo uso dos catalisadores enzimáticos, o elevado custo de tais catalisadores frente aos custos dos catalisadores químicos tornam os processos enzimáticos em escala industrial inviáveis atualmente.

Assim, temos os catalisadores químicos à base de hidróxidos, uma classe de catalisadores que apresentam rendimentos satisfatórios e são economicamente viáveis, mas seu uso demanda complicações como reações secundárias como formação de sabões, além de problemas associados à impossibilidade de reuso e demanda de tempo com processos de separação por lavagem. E temos os catalisadores enzimáticos que apresentam rendimentos elevados em baixas temperaturas de reação, além de serem seletivos e biodegradáveis, mas com o inconveniente associado aos custos elevados.

Em meio a essas duas classes de catalisadores citadas, a evolução na pesquisa em catálise heterogênea aponta a possibilidade do emprego de um catalisador que apresente rendimentos satisfatórios em temperaturas brandas similarmente às enzimas, com baixo custo e facilidade de obtenção similarmente aos catalisadores básicos homogêneos, mas com uma característica que difere das enzimas ou catalisadores básicos homogêneos: a possibilidade de reuso do catalisador com manutenção do poder de conversão.

Com essas premissas de alto rendimento de ésteres (biodiesel) em temperaturas brandas, praticidade, custo baixo do catalisador e reuso, a literatura especializada tem relatado pesquisas de diversas classes de catalisadores heterogêneos e seu desempenho em reações de obtenção de biodiesel, como o uso de argilas (Aghabarari *et al.*, 2014; Jeenpadiphat *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2014), peneiras moleculares (Liu *et al.*, 2014a ;Wang *et al.* 2014a; Wang *et al.*, 2014b), óxidos mistos do tipo magnésio e alumínio (Castro *et al.*, 2014), contendo estrôncio e titânio (Lertpanyapornchai *et al.*, 2015), contendo magnésio e zinco (Pasupulety *et al.*, 2015), contendo cálcio e lantânio (Taufiq-yap *et al.*, 2014) etc.

Com intuito de promover as condições ótimas de características estruturais, morfológicas e químicas os catalisadores heterogêneos são sintetizados e/ou aperfeiçoados por diferentes processos tecnológicos com o intuito de maximizar o seu potencial catalítico durante as reações de obtenção de biodiesel. Assim, os diferentes processos pelos quais os catalisadores heterogêneos são submetidos conferem a estes características próprias de textura, dimensão, formato etc. A Figura 9 ilustra alguns exemplos de diferentes estruturas dos catalisadores heterogêneos.

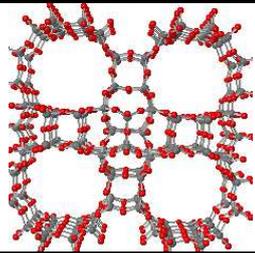
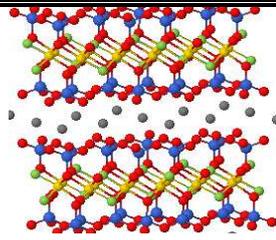
Catalisador	Tipo de estrutura	Composição química	Arranjo Estrutural
Zeólita CIT-5	Peneira molecular	$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].mH_2O$	
Aluminato de magnésio	Espinélio ( $AB_2O_4$ )	$MgAl_2O_4$	
Óxido de titânio (anatase)	$A_2B$	$TiO_2$ (anatase)	
Hectorita	Hidróxidos duplos lamelares	$Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$	

Figura 9 – Exemplos de tipos de catalisadores de sistemas heterogêneos.

Como pode ser observado na Figura 9, cada tipo de catalisador heterogêneo tem um arranjo atômico específico que associado às características dos átomos envolvidos tais como eletronegatividade, raio atômico, força de ligação dentre outras, conferem uma estrutura e morfologia específica para cada composto. No âmbito da pesquisa em catálise heterogênea a estrutura e morfologia do composto tem grande relevância. A conformação estrutural é que propicia uma maior ou menor exposição dos átomos a superfície do catalisador formado e a morfologia pode permitir uma maior densidade de contornos de grãos implicando em regiões de grande energia (Callister, 2007).

O aspecto morfológico é tão importante quanto o estrutural num catalisador heterogêneo aplicado em processo de produção de biodiesel, o formato da partícula primária, diâmetro, porosidade são características diretamente relacionada com a área superficial específica da partícula. Essa grandeza, área superficial específica, está diretamente associada à interface de contato e acessibilidade dos reagentes, no presente caso álcool e óleo, aos sítios ativos. Assim, os catalisadores heterogêneos são sintetizados com uso de técnicas que propiciem, além das características estruturais desejadas, uma área superficial específica com uma distribuição o mais uniforme possível de seus poros.

Embora catalisadores de elevada área superficial tecnicamente permitam a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos originários da fase cristalina dos compostos, sítios ativos secundários podem ser formados com emprego de técnicas de impregnação com a finalidade de maximizar o potencial catalítico dessas partículas de catalisadores tornando-as mais eficientes (Feyzi *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014).

Assim, dentro desse contexto a síntese de catalisadores para sistemas heterogêneos na produção de biodiesel, possibilita o desenvolvimento de catalisadores com estrutura estável, quimicamente ativos nas reações de transesterificação (Castro *et al.*, 2014; Lertpanyapornchai *et al.*, 2015), esterificação (Fu *et al.*, 2015; Kaur *et al.*, 2015) e interesterificação (Galia *et al.*, 2014; Nandiwale *et al.*, 2015), catalisadores com morfologia finamente granular e homogênea das partículas, ao tempo em que se porta estável quimicamente em seu reuso e que possibilita a maximização de seu potencial catalítico.

### **2.3 Compostos Ferrosos**

O ferro puro quando aquecido apresenta uma transição de fases cristalinas. À temperatura ambiente a forma estável do ferro é conhecida como ferro  $\alpha$  e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) até a temperatura 912°C, quando sofre uma alteração polimórfica passando a estrutura cúbica de face centrada (CFC) do ferro  $\gamma$ , tal estrutura permanece estável até a temperatura de 1394°C quando sofre uma outra transformação revertendo para a estrutura cúbica de corpo centrado, conhecido como ferro  $\delta$  (Callister, 2007).

O ferro é encontrado em diversos minerais, mas apenas alguns são economicamente viáveis como fontes deste elemento, sendo os óxidos os mais importantes. Os principais minerais de ferro estão listados na Tabela 4 e sua estrutura cristalina está ilustrada na Figura 10. Dentre os diversos minerais que têm o ferro como constituinte principal, mas os mais importantes são a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ).

Tabela 4 – Principais classes dos compostos contendo ferro.

Classes	Mineralogia	Composição	Fe (%)	Designação
Óxidos	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,4	Óxido ferroso-férrico
	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69,9	Óxido férrico
	Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	62,8	Hidróxido de ferro
Carbonato	Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2	Carbonato de Ferro
Sulfetos	Pirita	$\text{FeS}_2$	46,5	
	Pirrotita		63,6	
Silicatos	Fayalita	$\text{Fe}^{+2}_2(\text{SiO}_4)$	54,81	
	Laihunite	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2(\text{SiO}_4)_2$	47,64	
	Greenalita	$\text{Fe}^{+2}_2\text{Fe}^{+3}_0,5\text{Si}_{22}\text{O}_5(\text{OH})_3$	44,14	
	Grunerita	$\text{Fe}^{+2}_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	39,03	

Fonte: Takehara (2004).

Segundo os dados contidos na tabela 4 acima o elemento ferro se comporta de maneira diversificada em compostos distintos, se conformando em algumas com um estado de oxidação +2 ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e em outras estruturas com um estado de oxidação +3 ( $\text{Fe}^{+3}$ ). Há ainda a possibilidade de ambos os estados de oxidação serem passíveis de coexistirem numa mesma estrutura cristalina, é o que ocorre com o composto mineral magnetita [ $(\text{Fe}^{+2})(\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$ ].

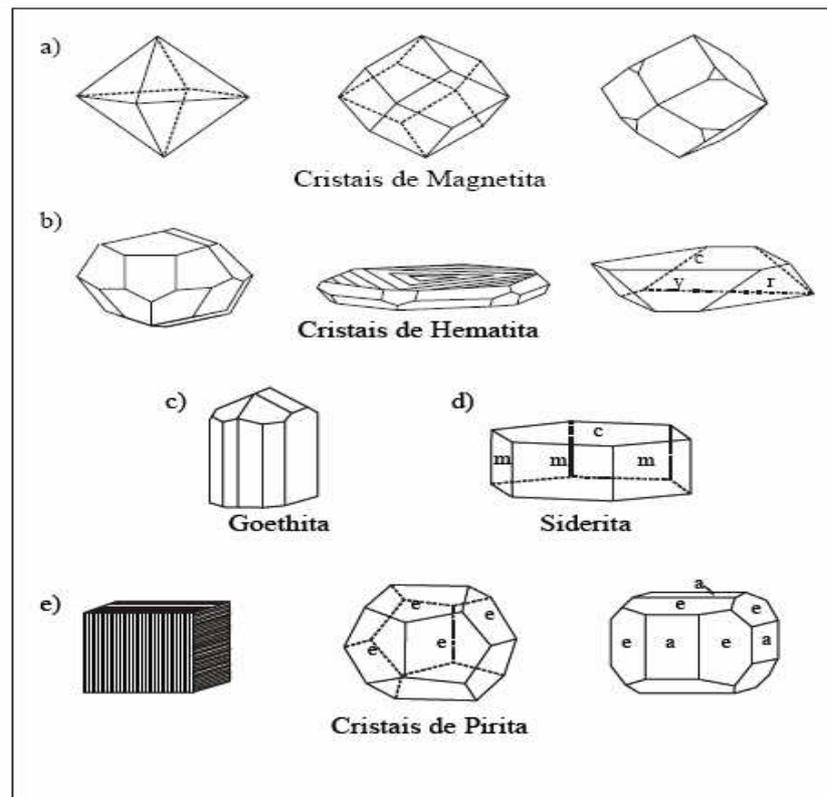


Figura 10 – Estruturas dos cristais dos compostos de ferro: a) magnetita, b) hematita, c) goetita, d) siderita e e) pirita (Takehara, 2004).

A Figura 10 ilustra os diferentes tipos de arranjos cristalinos que as estruturas dos compostos de ferro apresentam. O estado de oxidação do ferro, bem como o número de elementos presente por célula unitária, tem influência direta nas relações com os demais elementos estruturais definindo o arranjo da estrutura cristalina que o composto de ferro terá.

Os compostos à base do elemento ferro tem desempenhado um papel de grande significância na pesquisa científica nas diversas áreas da ciência. As ferritas, por exemplo, são uma classe de materiais à base de ferro constituídos por óxidos mistos de metais de transição com estrutura cúbica do tipo espinélio ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Fe, Co, Mg, Zn$  etc) tendo como características intrínsecas mais relevantes as propriedades magnéticas (Shaikh *et al.*, 2015). Entretanto, essa classe de materiais à base de ferro tem sido reportado como promissores catalisadores heterogêneos em processos de oxidação de álcoois em cetonas (Shaikh *et al.*, 2015), produção de hidrogênio pela reforma de metanol (Huang *et al.*, 2015), ozonização de fenacetina em água (Qi *et al.*, 2015) dentre outros processos. A Figura 11 ilustra uma típica estrutura cúbica de espinélio de uma ferrita.

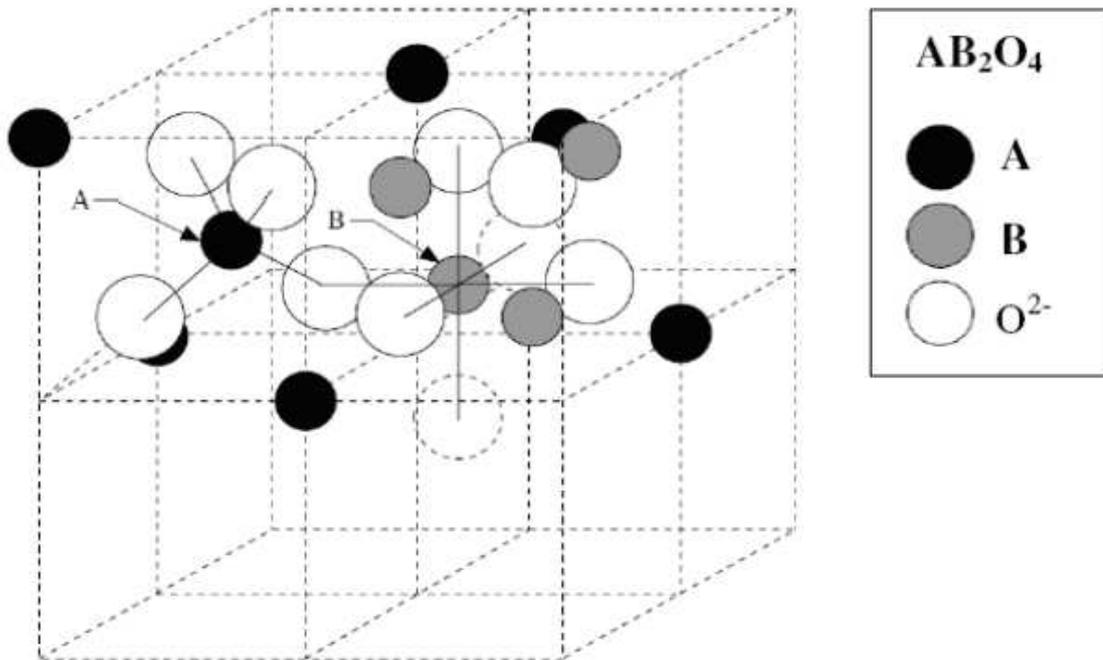


Figura 11 – Estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio de uma ferrita (Arelaro, 2008).

Observando a Figura 11 podemos observar que em cada célula unitária os 8 cátions bivalentes denominados na figura por “A” localizam-se nos interstícios tetraédricos e 16 cátions trivalentes denominados na figura por “B” ocupam os interstícios octaédricos, essa é a estrutura comum a muitas ferritas a exemplo da  $ZnFe_2O_4$ , porém parâmetros de inversão resultam em estruturas onde cátions bivalentes “A” ocupam um percentual de espaços octaédricos de “B” (Arelaro, 2008).

Nanocatalisadores magnéticos como os espinélios à base de ferro (ferritas) tem grande importância no desenvolvimento da química verde, pois são alternativas viáveis a substituição de reagentes tóxicos e agressivos, além de facilmente poderem ser recuperados e reutilizados. Além disso, esses materiais podem ser facilmente dopados, revestidos, encapsulados e funcionalizados com vários compostos orgânicos, inorgânicos e híbridos (Rostamnia *et al.*, 2015).

### 2.3.1 A Hematita

A hematita é o mais importante mineral de ferro, devido a sua larga ocorrência em vários tipos de rochas e suas origens diversas. Este mineral

apresenta composição química  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , correspondendo a 69,94 % em massa de ferro e 30,06 % em massa de oxigênio; é de cor cinza azulado a vermelho, brilhante a fosca, podendo ser terrosa, compacta ou cristalina, com densidade específica de 5,26, dureza 6 e é não magnética (Takehara, 2004).

A hematita, (palavra derivada do Grego: haima = sangue), tem uma estrutura com arranjo do tipo HC (hexagonal compacta) dos íons de oxigênio empilhados ao longo da direção [001], assim os planos de íons são paralelos ao plano cristalográfico (001) (Figura 12a). Detém dois terços dos sítios octaédricos ocupados por íons trivalentes de ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ). Que são arranjados regularmente com dois sítios preenchidos seguidos por um sítio vacante na direção [001] formando anéis sêxtuplos (Figura 12b). O arranjo de cátions produz pares de octaedros tipo  $\text{Fe}(\text{O})_6$ . Cada octaedro compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente (Figura 12c) (Cótica, 2005).

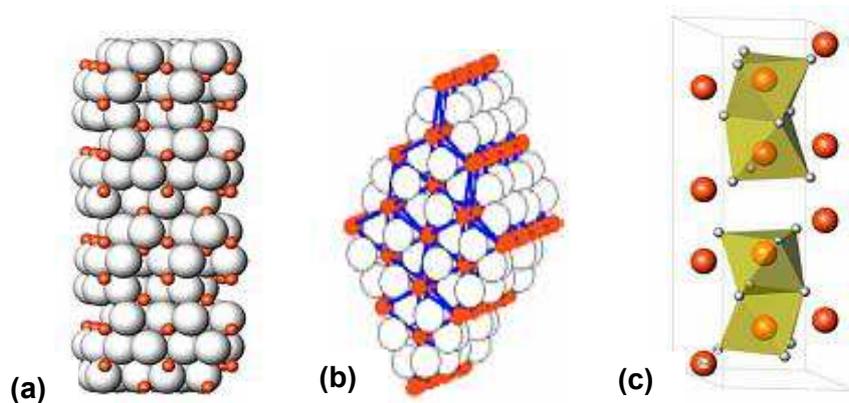


Figura 12 – Representações estruturais da hematita: a) empilhamento atômico, b) sítios octaédricos formando anéis, c) Planos de compartilhamento octaédricas (Cótica, 2005).

A hematita tem sido relatada como material de alta estabilidade, reativo, com características estruturais e morfológicas relevantes em diversos tipos de processos e por isso tem crescido o interesse por esse material em pesquisas para diversas aplicações científicas.

Cuong *et al.* (2014) em seu trabalho sintetizaram a hematita via síntese hidrotérmica para uso como catalisador na benzilação de aromáticos. Os autores obtiveram nanopartículas com características morfológicas e estruturais desejada, com diâmetro médio de 100nm com poros de 10 nm em média. Os pesquisadores

avaliaram que as nanopartículas de hematita utilizadas como catalisador apresentaram conversões de até 100% com uma seletividade reacional de até 97%.

Ruales-Ionfat *et al.* (2015) avaliaram o processo de desinfecção solar da água por inativação bacteriana utilizando compostos à base de ferro como hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Os autores relatam que o uso dos fotocatalisadores heterogêneos em baixas concentrações de ferro é uma alternativa viável ao processo de desinfecção de bactérias patogênicas transmitidas pela água. A pesquisa relatou ainda que o uso da hematita apresenta resultados significantes quando utilizado no processo, pois seu uso não necessita da ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como receptor de elétrons, ao contrário dos resultados obtidos com a magnetita.

A biocompatibilidade de partículas de hematita é outra característica bastante estudada por diversos pesquisadores. Os estudos de Rajendran *et al.* (2015) são particularmente interessantes, a pesquisa compreendeu um processo de biossíntese da hematita a partir de culturas bacterianas oriundas do leite de vaca com cloreto férrico e a utilização das hematitas formadas quanto a sua citotoxicidade. Os pesquisadores concluíram que as partículas de hematita apresentaram uma significativa atividade anticancerígena contra células de câncer de fígado específica, sendo uma possível alternativa a utilização de nanopartículas de hematita menos tóxicas para tratamento de cancro.

A literatura especializada tem relatado diversas características de interesse científico apresentadas pela hematita, diversas pesquisas são desenvolvidas no sentido de descobrir novas aplicações para este material e/ou com ênfase no desenvolvimento de novos processos de síntese que potencializem as características usualmente conhecidas das hematitas. Dentre as várias linhas de pesquisas com intuito potencializar as características das hematitas, as pesquisas com o processo de dopagem desses materiais visando sua melhoria tem se difundido bastante na comunidade científica.

O processo de dopagem do metal Cu (cobre) na hematita, por exemplo, acarretou uma mudança estrutural no material promovendo uma vacância de oxigênio na estrutura. Tal mudança possibilitou o aumento da eficiência de detecção de etanol da hematita dopada comparativamente com a hematita pura (Sun *et al.*, 2014).

As características de sensoriamento de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) da hematita também foram aumentadas quando os pesquisadores promoveram a

dopagem da hematita com o metal Pb (chumbo). Os autores concluíram que além do aumento da detecção, o tempo de resposta e a seletividade foram melhores na hematita dopada que os resultados obtidos da hematita pura (Picasso *et al.*, 2014).

Ainda no campo do sensoriamento de gases, a hematita dopada com o metal Sm (Samário) apresentou uma atividade de sensoriamento da acetona treze vezes maior que a atividade apresentada pela hematita pura, além disso a seletividade e resposta em baixas concentrações da hematita dopada foram superiores às apresentadas pela hematita pura (Su *et al.*, 2014).

Diversas outras características atribuídas às hematitas são potencializadas se mostrando mais efetivas nas hematitas dopadas com um metal apropriado, a atividade fotocatalítica na degradação de corantes orgânicos (Oliveira *et al.*, 2015; Satheesh *et al.*, 2014), melhoria nas características óticas, elétrica e magnéticas (Park *et al.*, 2014; Yogi *et al.*, 2014). Diante da vasta aplicabilidade científica das hematitas puras e dopadas nos mais variados processos químicos, desempenhando efetivas ações para os fins a que se destinam, desperta na comunidade científica a possibilidade da aplicação destes materiais nos processos de obtenção em biodiesel, bem como o desenvolvimento de hematitas dopadas com características morfológicas e estruturais desejáveis pelo uso de um processo de síntese rápido, simples, prático, reproduzível e economicamente viável.

Dentro desse contexto surge como alternativa viável a síntese por reação de combustão, como técnica simples e eficaz para desenvolvimento de nanomateriais catalíticos, técnica que permite a produção de sistemas cerâmicos complexos formados por inserção de metais na rede cristalina do material hospedeiro (Processo de dopagem) através da própria síntese sem requerer etapa posterior.

## **2.4 Dopagem**

Em escala atômica não existe uma ordem perfeita nos materiais cristalinos. Todos os materiais contêm inúmeros defeitos ou imperfeições, sendo que muitas das propriedades dos materiais são profundamente sensíveis aos desvios da perfeição cristalina e a influência não é sempre adversa. Com frequência, características específicas são deliberadamente elaboradas pela introdução de quantidades ou de números controlados de defeitos particulares (Callister, 2007).

Quando o intuito é a dopagem, um critério de extrema relevância é o chamado defeito, e dentre todos os defeitos o que mais interessa em nível de dopagem é o defeito conhecido como solução sólida substitucional. Estes defeitos são encontrados na solução sólida devido à presença de impurezas, onde os átomos do soluto ou átomos de impurezas substituem átomos hospedeiros.

As regras de “*Hume-Rothery*” estabelecem as características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no segundo. Sejam eles: a) fator do tamanho atômico (diferença entre os dois tipos de átomos aproximadamente 15%); b) estrutura cristalina: para que a solubilidade sólida seja apreciável, as estruturas cristalinas dos metais de ambos os tipos de átomos devem ser as mesmas; c) eletronegatividade: quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletronegativo for o outro, maior será a probabilidade de eles formarem um composto intermetálico em vez de uma solução sólida substitucional; d) diferença no estado de valência: sendo iguais todos os demais fatores, um metal apresentará maior tendência de dissolver outro metal de maior valência do que um metal de menor valência (Callister, 2007).

A Figura 13 ilustra o fenômeno de dopagem por formação de solução sólida substitucional.

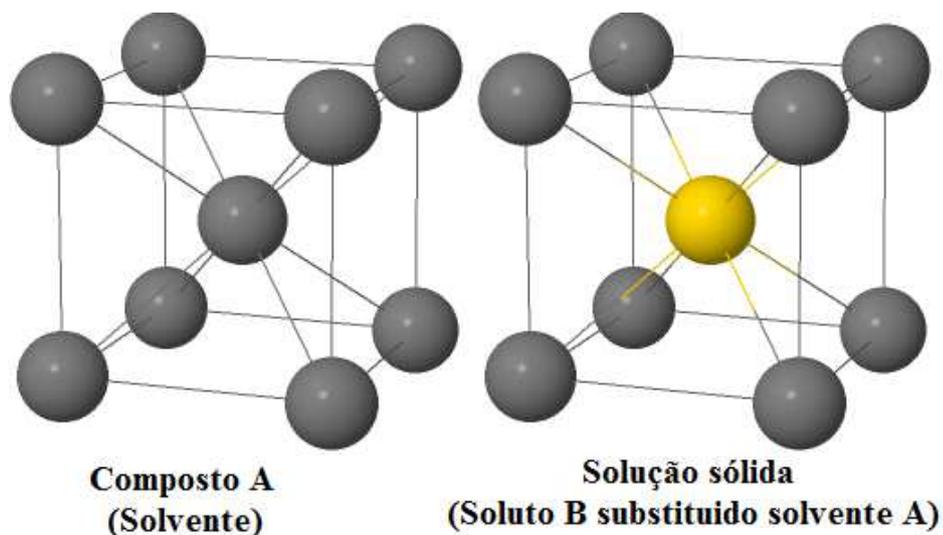


Figura 13 – Dopagem por formação de solução sólida substitucional.

Na Figura 13 observamos um elemento “A” de estrutura cristalina com conformação cúbica de corpo centrado, no presente exemplo se portando como

solvente da solução sólida, um outro elemento, “B”, que tem características em observância às regras de “*Hume-Rothery*” em relação a “A”, substituindo um átomo de “A” na estrutura cristalina originando a solução sólida “AB”. Com a formação da solução “AB” é possível atribuir características físico-químicas intrínsecas a “AB” que não ocorrem ou ocorrem em grau limitado nos compostos originais isolados “A” e “B”.

Nesse sentido, o interesse pelos sistemas catalíticos dopados, promove a pesquisa no desenvolvimento e/ou aperfeiçoamento de técnicas de síntese, a fim de conferir uma melhoria do ponto de vista catalítico a um composto, o qual naturalmente não apresenta tal característica ou apresenta em grau limitado na forma não-dopada. Para fins catalíticos notoriamente o que se busca por meio do processo de dopagem de um catalisador é gerar o maior número de elementos metálicos que funcionem como sítios ativos disponíveis a acessibilidade dos reagentes envolvidos na superfície do material.

Catalisadores que são compostos de dois ou mais elementos metálicos ativos tem apresentado uma eficiência catalítica maior que aquela apresentada pelos mesmos catalisadores enquanto monometálicos (Arbeláez *et al.*, 2015; Jiang *et al.*, 2015; Redina *et al.*, 2015). Em vista dessa constatação, o processo de dopagem é largamente utilizado, como já mencionado. Sendo a dopagem economicamente viável partindo do ponto de que pode ser realizada durante a síntese com sucesso sem requerer uma etapa posterior.

O metal alumínio ( $Al^{+3}$ ) tem sido reportado por inúmeros autores como elemento dopante em diversos tipos de sistemas, agindo como dopante do ZnO (óxido de zinco) para melhoria de características sensoriais de detecção de CO (monóxido de carbono) (Hjiri *et al.*, 2014), como dopante de zircônia mesoporosa melhorando a estabilidade térmica (Liu *et al.*, 2014b), como elemento dopante do TiO (óxido de titânio) promoveu melhorias nas características sensoriais de detecção de gás  $H_2$  (Bayata *et al.*, 2014). Além das características citadas promovidas pela dopagem do elemento alumínio em diversos tipos de estruturas, uma característica oriunda do processo de dopagem do alumínio numa estrutura se destaca: a capacidade de formação de sítios ativos aumentando a acidez da estrutura (Jiménez-morales *et al.*, 2015), característica bastante eficaz para sistemas catalíticos para produção de biodiesel.

## 2.5 Reação por Combustão

Existem vários processos químicos e/ou físicos para a produção de materiais particulados tais como co-precipitação (Ahmed *et al.*, 2013), pechini (Gimenes *et al.*, 2012), sol-gel (Krivoshapkin *et al.*, 2015), síntese hidrotérmica (Tadic *et al.*, 2014), termodecomposição (Darezereshki, 2011) e reação por combustão (Andreoli *et al.*, 2015; Cao *et al.*, 2015 ; Dong *et al.*, 2015) dentre outras. Esses diversos tipos de métodos de síntese são empregados na produção de nanopartículas de materiais cerâmicos do tipo óxidos simples, óxidos mistos, espinélios, compósitos, ferritas mistas e outras espécies de óxidos ferrosos como as hematitas.

Visando sempre a obtenção de um produto final com características estruturais, morfológicas, magnéticas, elétricas e catalíticas apropriadas para determinada finalidade, a escolha do método apropriado para a síntese é de suma importância numa pesquisa científica ou ambiente industrial. Além das características intrínsecas que se deseja obter no produto final, a escolha do tipo de processo de síntese é diretamente associada às características do processo em si, gasto energético, nível de complexidade de execução do método, custo de produção, equipamentos necessários, praticidade, reprodutibilidade e eficiência.

Dentro dos vários tipos de métodos de síntese o método da reação por combustão tem sido bastante difundido. A técnica de reação de combustão é um método fácil, seguro e rápido de se produzir pós cerâmicos. Dentre as inúmeras vantagens desta técnica, destaca-se o fator dela requerer menos energia que processos convencionais de síntese de materiais cerâmicos, tempo de processamento ser significativamente reduzido para poucos minutos. O método é bastante simples (uma vez que não necessita de múltiplas etapas), não oneroso e apresenta boa homogeneidade entre os reagentes (Leal, 2013).

A base da técnica de síntese de reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes e um combustível, como agente redutor. O processo baseia-se no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, tornando-se autossustentado e resultando no produto final dentro de um curto período de tempo. Em um processo de combustão convencional, por exemplo,

forçado a combustão, a ignição ocorre devido à adição de energia local a partir de uma fonte externa, como um fio elétrico, faísca, ou chama (Vieira, 2013).

Na síntese por reação de combustão, independente do tipo de material a ser obtido e do tipo de aquecimento externo utilizados para ativação da reação, se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a autoignição e combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação de pós de um determinado sistema cerâmico depende principalmente do custo e de fatores importantes tais como a valência, tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), facilidade de utilização e comercialização, além do fato do tipo de combustível influenciar diretamente na temperatura e tempo de combustão. Assim, diversos tipos de combustíveis são empregados na síntese de combustão tais como glicina (Cao *et al.*, 2015; Kumar *et al.*, 2015), misto de etilenoglicol e glicina (Dong *et al.*, 2015) ácido cítrico (Gao *et al.*, 2015), ácido dietileno-triamino-pentacético e etileno-diamino-tetracético (Norouzbeigi *et al.*, 2015)), amido de mandioca (Ramasami *et al.*, 2015) e ureia (Chen *et al.*, 2015a).

Para a presente pesquisa adotou-se como combustível a ureia devido a este composto químico apresentar características que favorecem o desenvolvimento da atual pesquisa em diversos aspectos. As vantagens do uso da ureia como combustível está diretamente associado a uma baixa capacidade redutora devido a sua valência total +6, menor tamanho da cadeia orgânica, disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas temperaturas de combustão, porém suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (Leal, 2013). Além disso possui entalpia de combustão de 636 KJ/mol; densidade de 1,3 g/cm<sup>3</sup>; e, ponto de fusão em aproximadamente 134°C o que favorece a rápida decomposição na reação, tornando-a a reação mais rápida e participando mais efetivamente na produção dos materiais. É considerada uma substância tóxica, solúvel em água e em álcool, ligeiramente solúvel em éter, e insolúvel em determinados solventes (Leal, 2013). A ureia possui em sua cadeia orgânica dois grupos amins ligados por um grupo funcional carbonila. Sua estrutura química, tanto na sua forma planar como em três dimensões, pode ser observada na Figura 14.

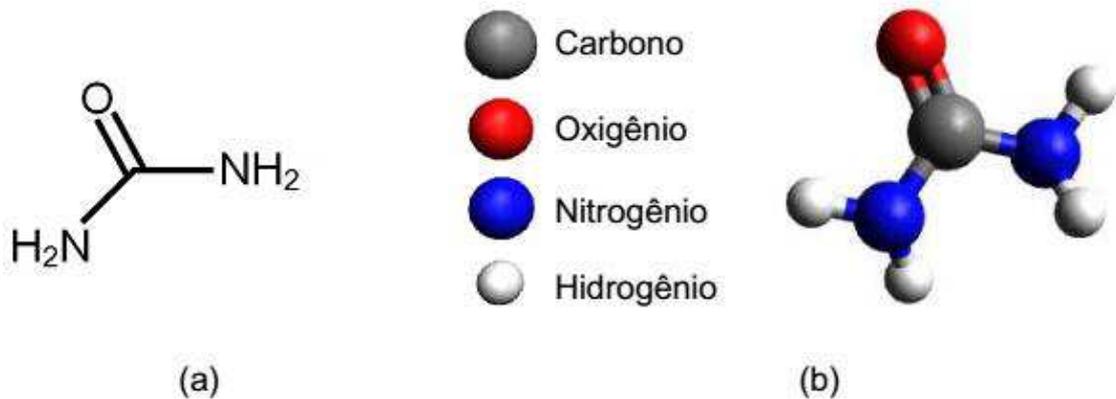


Figura 14 – Representação da molécula de ureia (a) duas dimensões, (b) três dimensões (Leal, 2013).

A importância da escolha do combustível além das características supracitadas, o combustível deve possibilitar a formação de materiais monofásicos ou com fases majoritárias em grandes proporções no material. Leal (2013) em sua pesquisa utilizando a reação de combustão para a síntese do espinélio aluminato de zinco utilizando como combustíveis a ureia, ácido cítrico e carbohidrazida concluiu que apenas a ureia foi capaz de promover a formação monofásica do espinélio aluminato de zinco.

A técnica de reação por combustão ou síntese por combustão como também é conhecida tem uma vantagens sobre as demais técnicas por ser rápida e não exigir etapas subsequentes de processos afim de se obter o produto final com as características desejadas. Entretanto, o aparato envolvido na execução do processo tem influência direta nas propriedades finais do produto, como por exemplo a fonte de aquecimento utilizada como gerador de calor para promoção da ignição dos reagentes.

Assim, a presente pesquisa foi desenvolvida com o emprego da reação de combustão para síntese de óxidos ferrosos dopados com alumínio utilizando a ureia como combustível, pelas razões acima mencionadas. Sistema desenvolvido, aperfeiçoado e patenteado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Ana Cristina Figueiredo Melo Costa (Costa *et al.*, 2012) da unidade acadêmica de engenharia de materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Para a presente pesquisa foram sintetizados 4 (quatro) composições de catalisadores distintas. Em que cada composição química dos catalisadores foi previamente determinada pela estequiometria teórica final desejada.

Como ponto de partida para a síntese dos catalisadores à base de óxidos ferros dopados com  $\text{Al}^{+3}$ , tomou-se a estrutura cristalina da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como a estrutura ferrosa primária a ser dopada. A escolha da hematita fundamenta-se no referencial teórico estipulado pelas regras de *Hume-Rothery* (Callister, 2007) mencionadas no tópico anterior.

Essa escolha considera as semelhanças que o ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ) e o alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) apresentam em estruturas do tipo óxidos simples trivalentes ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ) sejam elas: proximidade de raio atômico, mesma estrutura cristalina, pequena diferença de eletronegatividade e mesmo estado de valência. Fatores que teoricamente possibilitam solubilidade do alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) na estrutura cristalina  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Para as reações de obtenção de biodiesel foram utilizados para os processos de transesterificação e interesterificação, o óleo de soja comercial (SOYA) como fonte de material lipídico. Para o processo de esterificação foi utilizado o ácido oleico como fonte de matéria lipídica. Para os processos de transesterificação e esterificação, como fonte alcoólica, utilizou-se o álcool metílico. Para as reações de interesterificação, como fonte de acetato alquílico, utilizou-se o acetato de metila.

Na Tabela 5 estão expostos todos os materiais empregados na presente tese, os materiais envolvidos na produção dos catalisadores, bem como os materiais envolvidos na produção de biodiesel.

Tabela 5 – Reagentes utilizados para a obtenção das amostras de catalisadores e síntese do biodiesel.

<b>Síntese das Amostras de Catalisador</b>				
<b>Reagente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Fornecedor</b>	<b>Massa (g/mol)</b>	<b>Pureza (%)</b>
Nitrato de ferro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma	404,00	98
Nitrato de alumínio III nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	375,13	92
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Vetec	60,06	98
<b>Síntese do Biodiesel</b>				
*Óleo de soja	-----	Soya	-----	-----
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Dinâmica	282,4614	97
Álcool metílico	$\text{CH}_4\text{O}$	Vetec	32,04	98
Acetato de metila	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2$	Synth	74,08	97

\*óleo de soja comercial.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Síntese dos Sistemas Catalíticos

Em vista das semelhanças apontadas entre o  $\text{Fe}^{+3}$  e o  $\text{Al}^{+3}$  em estruturas de óxidos simples trivalentes ( $\text{A}_2\text{O}_3$ ). Considerou-se uma alta solubilidade do  $\text{Al}^{+3}$  na estrutura da hematita. Desta forma para no processo de dopagem, considerou-se a estrutura cristalina do tipo  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  como padrão, com “x” sendo a variante da concentração de  $\text{Al}^{+3}$  presente na fase cristalina. Foram definidos os níveis dessa variante como 0 (zero), 0,5 (zero vírgula cinco), 1 (um) e 1,5 (um vírgula cinco).

Para o alcance dos catalisadores nas concentrações de  $\text{Al}^{+3}$  definidas, obtidos pela síntese por reação de combustão, foi necessário inicialmente calcular a quantidade de cada reagente como também o combustível utilizado.

A quantidade dos reagentes utilizados foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando a teoria dos propelentes e explosivos (Jain *et al.*, 1981). Esta quantidade é feita em proporções estequiométricas de modo a formar uma solução redox dos nitratos de ferro e/ou alumínio, e o combustível, ureia (agente redutor).

De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos o ferro, alumínio, carbono e o hidrogênio são considerados como agentes redutores com as seguintes valências, +3, +3, +4, +1, respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de -2 e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, devido o mesmo ser eliminado como gás de combustão e não participar como produto. A valência da ureia é +6. Os cálculos estequiométricos para a reação com a ureia que estão descritos a seguir são referentes à síntese da fase  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  com x igual a 0 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Considerando que cada mol do produto final ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) conterá 2 moles de ferro e cada mol do nitrato de ferro contém apenas 1 mol de ferro; logo faz-se necessário utilizar 2 moles do reagente. Assim, inicialmente calcula-se o número de moles do combustível com base no produto que se deseja obter:

$$(\text{n}^\circ \text{ de moles do oxidante} \times \text{sua valência}) = (\text{n}^\circ \text{ de moles do redutor} \times \text{sua valência})$$

$$(2 \times \text{valência nitrato de ferro}) = - (\text{n}^\circ \text{ moles ureia} \times 6)$$

$$2[(1 \times (+3)) + 9(-2)] = - 6n$$

$$- 30 = - 6n$$

$$n = 5 \text{ moles de ureia}$$

Em que “n” é a quantidade de ureia em moles que se deseja encontrar e +6 corresponde a valência total de acordo com sua fórmula química  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Pode-se assim determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) dos reagentes, multiplicando-se a quantidade (em mol), de cada elemento pela massa molar do seu respectivo reagente, onde a fórmula química de cada reagente e a sua massa molar estão descritos na Tabela 6 e os cálculos descritos a seguir.

Tabela 6 – Valores dos reagentes utilizados, peso molecular e fórmula química.

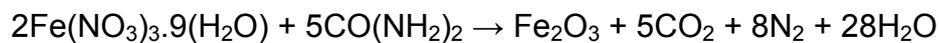
Reagentes	Massa (g/mol)	Fórmula química
Nitrato de Ferro	404,00	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de Alumínio	375,13	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Ureia	60,06	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

Assim, os cálculos para as quantidades dos reagentes para a síntese da hematita pura ( $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  com “x” igual a 0):

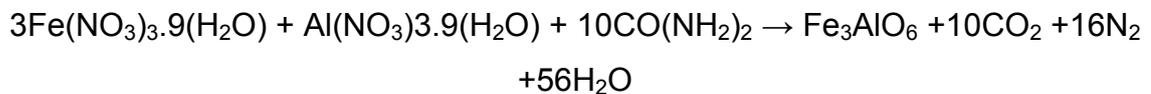
- Ureia:  $5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g}$
- Nitrato de ferro:  $2 \times 404 = 808,00 \text{ g}$

O complemento dos cálculos estequiométricos referentes à amostra dopada com  $\text{Al}^{+3}$  com concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 moles estão apresentadas no Apêndice A. A seguir estão definidos os balanços da reação de combustão, definidos considerando a composição desejada do produto final, os elementos participativos da reação e os gases desprezados durante a síntese.

Para a reação da amostra de hematita pura ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tem-se o seguinte balanço:



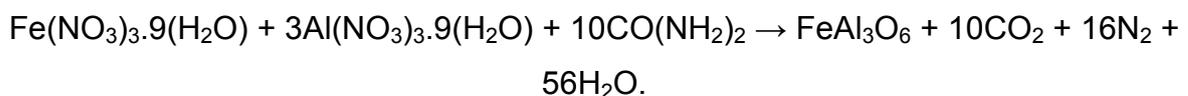
Para o balanço estequiométrico da reação da amostra  $\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_3$  todos os índices estequiométricos do produto foram multiplicados por 2, simplificando assim os cálculos do balanço e ao mesmo tempo mantendo-se a proporção exata de cada elemento na célula unitária com isso obtém-se  $\text{Fe}_3\text{AlO}_6$  :



Para a reação da amostra  $\text{FeAlO}_3$  ( $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  com "x"=1) tem-se o seguinte balanço:



Para o balanço estequiométrico da reação da amostra  $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_3$ , todos os índices estequiométricos do produto foram multiplicados por 2, simplificando assim os cálculos do balanço e ao mesmo tempo mantendo-se a proporção exata de cada elemento na célula unitária com isso obtém-se  $\text{FeAl}_3\text{O}_6$  :



De acordo com os cálculos estequiométricos efetuados os valores encontrados são superiores à capacidade do reator que foi utilizado, devido a isto, a quantidade dos reagentes utilizados foi reduzida a 10% do valor calculado, para que

também não houvesse desperdício do material. A Tabela 7 apresenta as quantidades dos reagentes totais (RT) e a quantidade de reagentes utilizados (RU) que foram utilizados em cada reação de combustão na obtenção das amostras.

Tabela 7 – Quantidade de reagentes total (RT) e reagentes utilizados (RU) em cada reação de combustão na obtenção das amostras.

Código Amostra	Nitrato de Ferro (g)	Nitrato de Alumínio (g)	Ureia (g)	RT (g)	RU (g)
H 00	808,00	-	300,30	1108,3	110,83
H 05	606,00	187,565	300,30	1096,565	109,656
H 10	404,00	375,13	300,30	1079,43	107,943
H 15	202,00	562,695	300,30	1064,95	106,495

H00: hematita, H05: amostra dopada com 0,5 mol de  $Al^{+3}$ , H10: amostra dopada com 1 mol de  $Al^{+3}$ , H15: amostra dopada com 1,5 mol de  $Al^{+3}$ .

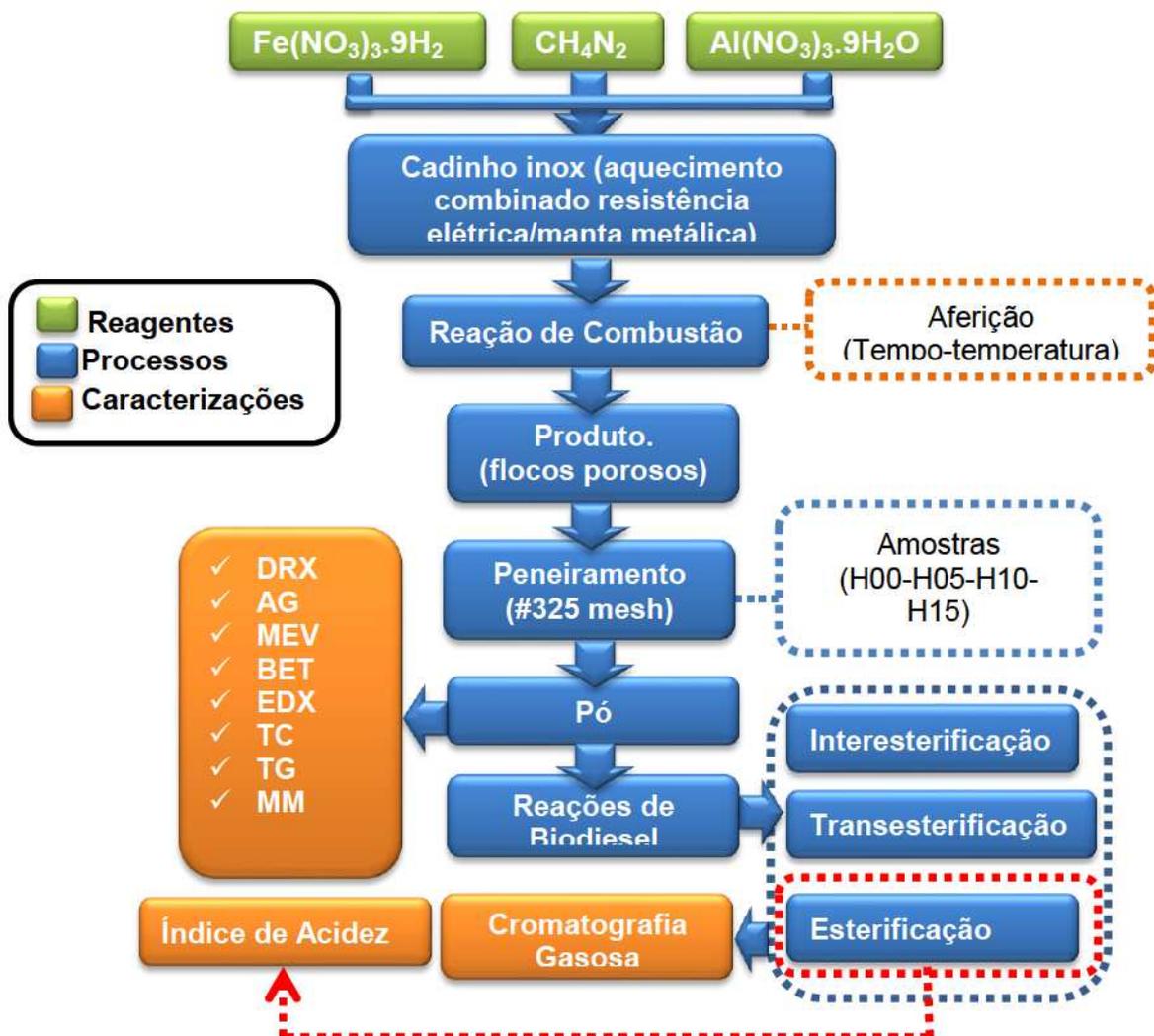


Figura 15 – Fluxograma da metodologia de obtenção, caracterização e testes catalíticos.

As amostras foram sintetizadas usando um reator cônico com aquecimento externo de placa resistiva e cinta de aquecimento desenvolvido para síntese de materiais cerâmicos em larga escala por reação de combustão (Costa *et al.*, 2012). O reator de aço inox tem capacidade de produção de 15 g de produto por batelada. A Figura 15 exemplifica todo o organograma de processo para produção dos catalisadores, caracterização e aplicação para produção de biodiesel, bem como a caracterização do biodiesel produzido.

Na fase que compreende as reações de combustão de cada composição, as amostras foram sintetizadas em triplicata com cada reação realizada em dia distinto com a finalidade de observar a reprodutibilidade do comportamento das combustões de cada composição.

Com toda a metodologia e cálculos teóricos traçados previamente, chegamos à estequiometria das fases cristalinas teóricas e sua nomenclatura correspondente a cada concentração. A tabela 8 ilustra o supramencionado.

Tabela 8 – Nomenclatura das amostras e estequiometria teórica da fase.

Amostra	Quantidade de Al <sup>3+</sup> (mol)	Estequiometria da fase
H00	0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H05	0,5	Fe <sub>1,5</sub> Al <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>
H10	1	FeAlO <sub>3</sub>
H15	1,5	Fe <sub>0,5</sub> Al <sub>1,5</sub> O <sub>3</sub>

Os códigos adotados foram utilizados para mencionar a amostra sintetizada com a estequiometria da fase teórica proposta correspondente.

### 3.2.2 Temperatura e Tempo

A temperatura de combustão alcançada durante as reações para produção dos catalisadores foi aferida utilizando-se pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2°C). O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi aferida em intervalos de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medida. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão. Com o auxílio do programa

OriginPro (versão v8.0724 (B724), OriginLAB Corporation) foi realizado um cálculo integral da área gráfica sob a curva do perfil tempo versus temperatura aferido em cada reação pelo equipamento mencionado acima.

### **3.2.3 Testes Catalíticos**

#### **3.2.3.1 Processo de Esterificação**

O processo de esterificação do ácido graxo foi realizado em reator de vidro acoplado ao condensador de refluxo. A esterificação foi realizada a temperatura fixa de 75°C por 1 hora, utilizando 2% de catalisador em relação à massa de ácido graxo. No processo de esterificação do ácido oleico as bateladas foram divididas em 4 séries de reações, sendo a 1º, 2º, 3º e 4º série conduzida sob razão molar ácido oleico/metanol de 1:4, 1:8, 1:10 e 1:12, respectivamente. A agitação foi realizada por meio magnético com uso de um agitador e barras magnéticas (“peixinhos”) com velocidade de 300 rpm. O processo foi iniciado com a adição do ácido oleico, previamente pesado, ao interior do reator de vidro. O catalisador, previamente pesado e dissolvido na massa de álcool metílico de cada razão molar, foi então misturado ao ácido oleico no interior do reator de vidro. Decorrido o tempo de reação na temperatura indicada, o reator foi imerso em banho de gelo para cessar a reação.

#### **3.2.3.2 Processo de Transesterificação**

Os testes catalíticos nos processos de transesterificação em biodiesel foram conduzidos em reator de inox. As reações de transesterificação foram realizadas a temperatura fixa de 160°C durante 1 hora, utilizando 2% da massa de catalisador em relação à massa de óleo de soja. As bateladas foram divididas em quatro séries de reações, sendo a 1º, 2º, 3º e 4º série de reações conduzidas sob razão molar óleo de soja/metanol de 1:6, 1:10, 1:15 e 1:20, respectivamente. A agitação foi realizada por meio magnético com uso de um agitador e barras magnéticas (“peixinhos”) com velocidade de 300 rpm.

O processo foi iniciado com a pesagem da massa de óleo de soja, da massa de catalisador e da massa de álcool metílico. A massa de óleo foi adicionada primeiramente ao reator. Em seguida, a massa de catalisador, pesada previamente,

foi misturada a massa de álcool metílico correspondente e essa mistura foi adicionada ao reator. Decorrido o tempo de reação na temperatura indicada, o reator foi imerso em banho de gelo para cessar a reação.

### 3.2.3.3 Processo de Interesterificação

Os testes catalíticos nos processos de interesterificação em biodiesel foram conduzidos em reator de inox. As reações foram realizadas a temperatura fixa de 160°C durante 1 hora, utilizando 2% da massa de catalizador em relação à massa de óleo de soja. As bateladas foram divididas em três séries de reações, sendo a 1ª, 2ª e 3ª série de reações conduzidas sob razão molar óleo de soja/acetato de metila de 1:10, 1:15 e 1:20, respectivamente. A agitação foi realizada por meio magnético com uso de um agitador e barras magnéticas (“peixinhos”) com velocidade de 300 rpm.

O processo foi iniciado com a pesagem da massa de óleo de soja, da massa de catalisador e da massa de acetato de metila correspondente. A massa de óleo foi adicionada primeiramente ao reator. Em seguida, a massa de catalisador, pesada previamente, foi misturada a massa de acetato de metila correspondente e essa mistura foi adicionada ao reator. Decorrido o tempo de reação na temperatura indicada, o reator foi imerso em banho de gelo para cessar a reação.

Os reatores utilizados nos processos de transesterificação, interesterificação e esterificação estão ilustrados nas Figuras 16 e 17.



Figura 16 – Reator de inox utilizado para as reações de transesterificação e interesterificação em biodiesel.



Figura 17 – Reatores de vidro equipado com banho termostatzado e refluxo, utilizado para as reações de esterificação do ácido oleico.

### 3.2.4 Caracterizações

#### 3.2.4.1 Difração de Raios-X (DRX)

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito dos produtos sintetizados por reação de combustão foram determinados utilizando um difratômetro de raios-X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação  $K\alpha\text{Cu}$ ). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento do pico principal de raios-X por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer. Essa análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

##### 3.2.4.1.1 Tamanho de Cristalito

A análise do tamanho de cristalito  $D_{hkl}$  para cada direção cristalográfica  $[hkl]$  será calculada pelo uso da equação de Scherrer (Equação 1) (Azároff, 1968).

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

Em que  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (FWHM) e  $\theta$  o ângulo de difração. O parâmetro  $\beta$  foi corrigido e utilizando-se a Equação 2:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (2)$$

Em que,  $\beta_{\text{inst}}$  é a largura instrumental extraída de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande ( $\sim 6 \mu\text{m}$ ), para o nosso propósito usou-se o  $\text{LaB}_6$  (NIST), e  $\beta_{\text{exp}}$  é a largura experimental da amostras a ser analisada.

### 3.2.4.2 Análise Granulométrica (AG)

#### 3.2.4.2.1 Distribuição e Tamanho de Aglomerados

Esse método foi utilizado para determinar a distribuição e o tamanho médio de aglomerados das partículas. Para a realização deste tipo de caracterização, as amostras obtidas foram desaglomerados em malha 325 (abertura 45  $\mu\text{m}$ ) e dispersas em água destilada, com ultrassom durante 5 minutos, em seguida, foram analisados em uma fase líquida associado com um processo de medida a laser. As amostras foram caracterizadas em um equipamento da marca CILAS 1064L. Essa análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEM da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

#### 3.2.4.2.2 Distribuição e Tamanho de Partículas

As partículas dos catalisadores foram caracterizadas quanto ao diâmetro e distribuição, utilizando um analisador de nanopartículas modelo SZ-100 Series Marca HORIBA SCIENTIFIC. Operando na faixa de detecção de 0,3 nm a 8  $\mu\text{m}$ . Para essa análise foram preparadas inicialmente o solvente e o soluto para compor a solução de análise para o equipamento. A primeira preparada com 3mL de

Ludox TM-50 coloidal e 0,1g de NaCl para 100mL de água destilada (solvente da solução de análise). A segunda preparada com 0,01g da amostra (peneirada em malha #625 mesh) para 100mL de água destilada (soluto da solução de análise). Foram misturadas 2 gotas desta segunda solução em 3 mL da primeira solução. Misturou-se e foi inserido no equipamento. Essa análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

#### **3.2.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os aspectos morfológicos das amostras produzidas foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG. As amostras na forma de pós foram dispersas em acetona e desaglomeradas por ultrassom. Uma gota da suspensão bem diluída foi depositada sobre o porta amostra, previamente polido com alumina, o qual foi recoberto com uma fina película de ouro, que atuou como meio condutor para realização da análise. Essa análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEM da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

#### **3.2.4.4 Análise Textural (BET)**

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos produtos obtidos da reação de combustão. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre as amostras é possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 3 seguinte:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (3)$$

Em que,  $D_{\text{BET}}$  é o diâmetro médio (nm) da partícula, calculado a partir dos dados de BET, considerando que ela seja esférica e sem rugosidade.  $S_{\text{BET}}$  é a área superficial determinada pelo método BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e  $\rho$  é densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) da fase desejada tomada a partir da ficha cristalográfica do padrão de DRX. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). Os resultados das análises estão apresentados em tabelas e também na forma gráfica (isotermas). Essa análise foi realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

#### **3.2.4.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)**

Os espectros de fluorescência e a análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos produtos foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Para análise utilizou-se 2 g da amostra em pó que foi prensada num suporte apropriado sob pressão de 1,5t para a formação de uma pastilha para realização do ensaio. Essa análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEM da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

#### **3.2.4.7 Teor de Carbono (TC)**

As amostras foram analisadas quanto ao teor de carbono presente. Para isto foi utilizado um analisador de carbono modelo TOC-V CPH, marca Shimadzu, acoplado ao módulo para amostragem de sólidos, modelo SSM-5000 A. Para análise utilizou-se 100mg da amostra em pó, previamente desaglomerada em malha #325 mesh. A amostra após pesagem foi acondicionada na barca de porcelana, recoberta por lã de fibra de vidro e inserida no equipamento. As amostras foram oxidadas a  $900^\circ\text{C}$  utilizando um fluxo de 0,5 L/min de oxigênio. A quantidade de carbono foi determinada utilizando radiação infravermelha não dispersiva (NDIR). Essa análise foi realizada no Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás – NUPEG da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

### **3.2.4.8 Análise Termogravimetria (TG)**

A análise térmica das amostras foi obtida em um equipamento da marca SHIMADZU modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando  $5 \pm 0,5$  mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  numa faixa de temperatura variando da ambiente a  $300^{\circ}\text{C}$  sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Essa análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais - UAEM da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

### **3.2.4.9 Medidas Magnéticas (MM)**

A análise magnética das amostras foi realizada num equipamento magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EG&G PAR 4300. As amostras foram desaglomeradas em malha #325 mesh antes da análise. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com campo máximo aplicado de 18 kOe. A taxa de varredura do campo foi de  $33 \text{ Oe}\cdot\text{s}^{-1}$ . Essa análise foi realizada no instituto de física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

## **3.2.5 Caracterização do Teor de Biodiesel**

### **3.2.5.1 Cromatografia Gasosa (CG)**

Os produtos resultantes da reação de transesterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 mm x 0,32mm x 0,45 $\mu\text{m}$ ). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 50 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 $\mu\text{L}$  da solução no equipamento. O padrão utilizado foi padrão interno fornecido pela Varian Inc. Análise realizada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Os produtos resultantes da reação de interesterificação foram analisados quanto ao teor de ésteres da mistura reacional e triacetina (subproduto formado na reação de intreresterificação). Foi utilizando um cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo 2010 equipado com um detector de ionização de chama (FID), coluna capilar (30mx25mm de diâmetro interno) DB waxetr carbowax marca J & W Scientific (USA). Temperatura de coluna a 170°C por 1 min elevada a 210°C a uma taxa de 10°C por min, em seguida a uma taxa de 5°C por min foi elevada a 230°C, mantendo-se esta temperatura por 30 min.

A preparação da amostra consistiu na preparação dos padrões internos, onde 50 uL da solução do padrão foi adicionado a amostra dissolvida em n-heptano, aferiu-se a mesma a 1mL, transferiu-se para um frasco âmbar e injetou no equipamento. Os padrões utilizados foram o heptadecanoato de metila (Sigma, P.A) e triacetina (Fluka, P.A). O método cromatográfico adotado para quantificação dos ésteres de ácidos graxos estão em conformidade com a norma EN-14103 (En, 2017). O cálculo do percentual de ésteres metílicos da amostra foi obtido através da equação 4;

$$\text{Ésteres (\%)} = \left( \frac{\sum A - API}{API} \cdot \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Em que;

$\sum A$  = Somatório das áreas correspondente aos picos dos ésteres (C14:0 a C24:1) e do padrão interno (C17:0);

API = Área do padrão interno;

CPI = Concentração do padrão interno na amostra injetada;

$C_{amostra}$  = Concentração da amostra injetada.

Para a caracterização da concentração de triacetina foram realizadas cromatografias de amostras isoladas do padrão para avaliação do tempo de retenção como base na literatura (Meireles *et al.*, 2011). Análise realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

### 3.2.5.2 Índice de Acidez

O produto resultante da reação de esterificação do ácido oleico foi analisado quanto ao teor de ésteres metílicos. Essa análise foi realizada por titulação volumétrica pela determinação indireta do teor de ésteres presente pela diminuição do índice de acidez do ácido oleico em relação à massa dos produtos extraídos após a reação de esterificação da amostra. O procedimento adotado para determinação do índice de acidez está de acordo com o método oficial da AOCS - Cd 3d-63 (Aocs, 1997), que se baseia na titulação da amostra com uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 ou 0,1 eq. L<sup>-1</sup>, tendo como solvente da amostra uma solução 1:1 de éter etílico e álcool etílico neutralizados.

- ✓ Solução (1+1) álcool etílico e éter etílico P. A.;
- ✓ Indicador fenolftaleína 1%;
- ✓ Hidróxido de potássio 0,1 mol/L (padronizado).

Pesou-se cerca de 1 grama de ácido oleico em um erlenmeyer com capacidade de 125 mL. Em seguida, 10 mL da solução (1:1) álcool etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) e éter etílico (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O) foram adicionados no erlenmeyer contendo ácido oleico e em outro sem amostra (prova em branco). Foram adicionadas 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyer, para que possa realizar a titulação com hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,1mol/L. No presente trabalho utilizou-se o KOH. Os testes foram realizados em duplicata. Para os cálculos de índice de acidez, utilizou-se a equação 5:

$$I.A. = \frac{(V - PB) \times N \times \left( \frac{56g}{mol} \text{ de KOH} \right)}{P} \quad (5)$$

Em que:

V = volume de KOH gasto pela amostra (mL)

P = massa pesada da amostra em gramas;

PB = volume gasto na prova em branco;

N = normalidade do KOH;

O procedimento para cálculo do índice de acidez foi realizado em cada uma das bateladas, sendo que a verificação foi realizada na amostra do ácido oleico e na amostra da mistura reacional após o processo de esterificação. De posse dos dados de índice de acidez das amostras, foi realizada a determinação por meio indireto do teor de ésteres (Biodiesel) por meio da equação 6:

$$\%C = \frac{(IA_{oleico} - IA_{amostra})}{IA_{oleico}} \times 100 \quad (6)$$

Em que;

$\%C$  = percentual de conversão em biodiesel

$IA_{oleico}$  = Índice de acidez do ácido oleico aferido antes de ser adicionado ao reator;

$IA_{amostra}$  = Índice de acidez da amostra oriunda do reator após o processo de esterificação.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Biodiesel e Tecnologia Supercrítica da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Aferição do Tempo e Temperatura

Na Figura 18 estão ilustrados os resultados da aferição do tempo e temperatura da síntese dos catalisadores durante o processo de reação de combustão.

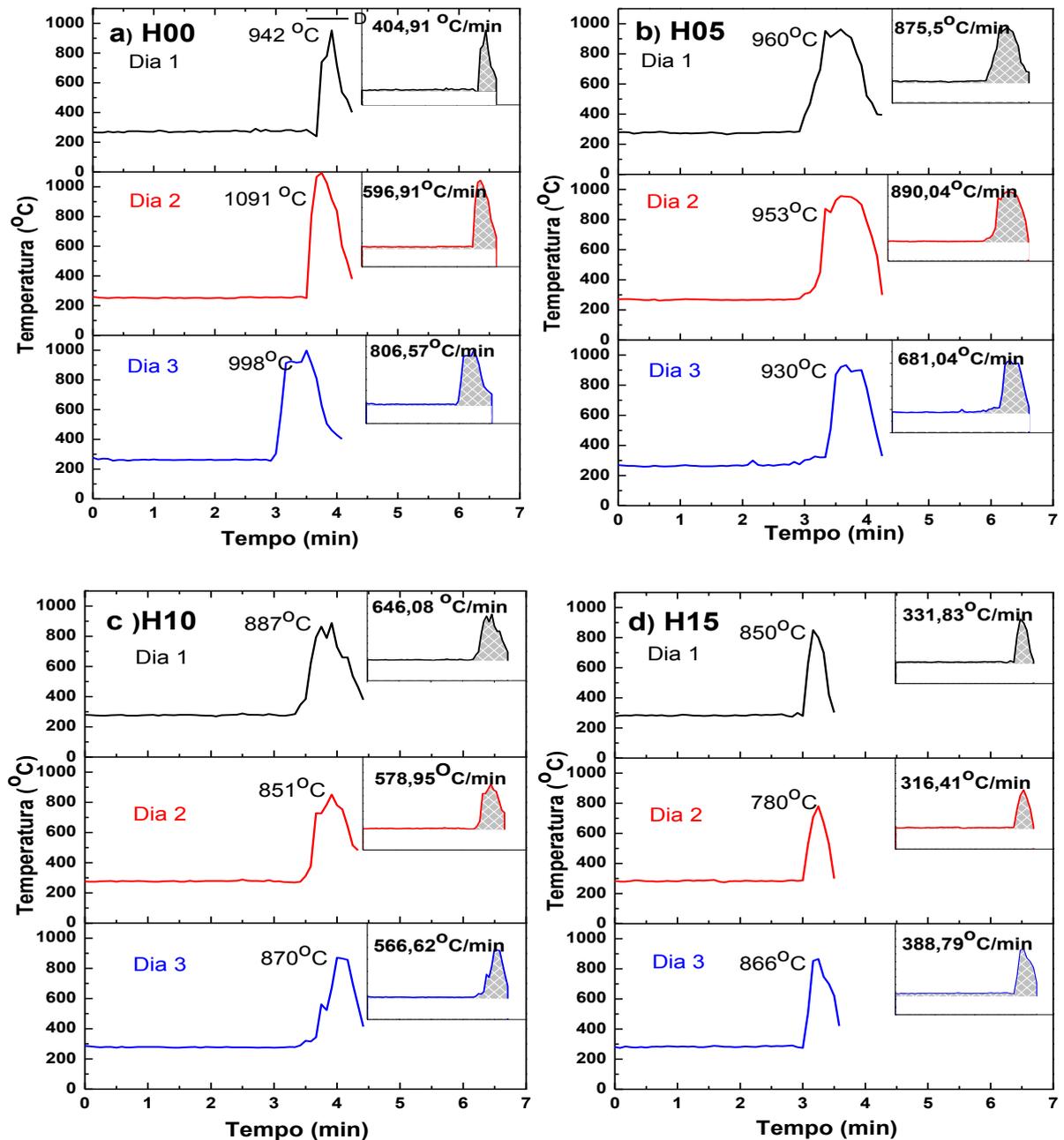


Figura 18 – Perfil de temperatura atingida durante a síntese de reação por combustão das amostras de catalisadores.

O processo reacional basicamente transcorre em duas etapas: a fase inicial que compreende a fusão de todos os reagentes com conseqüente aumento de viscosidade à medida em que mais gás é desprendido e o processo de ignição seguido da combustão dos reagentes. A temperatura do meio reacional de todas as reações apresentou um intervalo constante com temperaturas oscilando de um mínimo de 260°C a um máximo de 300°C durante toda a fase de fusão dos reagentes até imediatamente antes do início do processo de ignição da massa reacional (reação de combustão). O calor necessário para fornecer esse intervalo de temperatura (260-300°C) provém unicamente da fonte de aquecimento do reator.

Assim, considerando que durante todo o processo reacional a temperatura fornecida pelo reator se mantém dentro desse intervalo 260-300°C, qualquer elevação de temperatura acima do citado patamar será interpretado como energia oriunda da reação em si.

Com a finalidade de quantificar a velocidade de cada reação de combustão tomou-se como critério a variação do tempo necessário para a reação consumir a totalidade dos reagentes utilizados. Para tal considerou-se como tempo inicial o momento imediatamente após o perfil de temperatura ultrapassar 300°C (temperatura máxima atingida pelo calor fornecido pela fonte de aquecimento), nesse ponto considerou-se o início do consumo dos reagentes, e como tempo final o momento imediatamente anterior ao perfil atingir a temperatura de 300°C.

A quantidade em graus célsius por minutos na combustão foi o critério adotado no presente trabalho para quantificar o quão energética são as reações com a evolução do tempo. Para tal foi realizado um cálculo integral matemático do perfil (parte cônica do gráfico) de temperatura de cada reação, obtendo-se assim a área total sob a curva "temperatura versus tempo". O valor da área integralizada sob a curva (área sombreada) mensura numericamente quantos graus célsius são gerados por unidade de tempo na combustão de cada batelada de cada amostra. Cada aferição encontra-se expostos na parte superior direita em cada gráfico (Figura 18).

As reações iniciam-se com o momento em que ocorre uma inclinação acentuada da curva indicando o início do processo de ignição dos reagentes (reação de combustão), em seguida o perfil de temperatura atinge um pico de máximo, indicando o maior estado de entropia da reação, por conseguinte o perfil começa declinar a temperaturas menores gradativamente, indicando à proximidade do fim da

combustão. Nesta etapa a entropia declina com a diminuição da temperatura e o restante dos reagentes é consumido com a geração dos produtos finais.

A amostra de hematita pura (H00) (Figura 18 a) apresentou em média a maior temperatura atingida durante a síntese  $1010 \pm 61^\circ\text{C}$ , a média de tempo total de reação de combustão da amostra foi cerca de  $47 \pm 10\text{s}$  ( $0,783 \pm 0,16\text{min}$ ) a segunda menor média de tempo de reação (segunda reação com maior velocidade). O comportamento térmico durante a combustão da amostra foi bem distinto entre todas as corridas da triplicata, como pode-se observar pelo perfil cônico da temperatura durante o tempo de combustão. A reação da amostra H00 gerou em média cerca de  $602 \pm 164 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}/\text{combustão}$  de energia térmica total, a segunda mais energética dentre todas as reações.

A amostra H05 (Figura 18b) apresentou em média a segunda maior temperatura atingida durante a síntese, cerca de  $947 \pm 12^\circ\text{C}$ . A reação apresentou o maior tempo em média de combustão (menor velocidade de reação) dentre todas as amostras cerca de  $69 \pm 9\text{s}$  ( $1,151 \pm 0,16 \text{ min}$ ) de reação. A amostra apresentou um comportamento térmico durante o tempo de combustão bastante similar entre as bateladas da triplicata, com um perfil cônico bastante semelhante entre si inclusive com o tempo de residência em temperaturas mais elevadas bastante próximos. A energia térmica total desprendida pela combustão da amostra H05 foi cerca de  $815 \pm 95^\circ\text{C}/\text{min}/\text{combustão}$ , a reação mais energética dentre todas as reações.

A temperatura máxima em média de reação da amostra H10 foi cerca de  $869 \pm 14^\circ\text{C}$  a segunda menor dentre todas as amostras. A amostra apresentou o segundo maior tempo de reação (segunda menor velocidade de reação) cerca de  $59 \pm 4\text{s}$  ( $0,981 \pm 0,07\text{min}$ ). Os resultados mostram que o comportamento térmico durante o tempo de combustão em cada uma das bateladas da triplicata são bastante distintos entre si, inclusive com relação ao tempo de residência em temperaturas mais elevadas da reação. A energia térmica total desprendida pela combustão da reação foi em média cerca de  $597 \pm 34 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  por combustão.

A temperatura máxima em média da amostra H15 foi cerca de  $832 \pm 37^\circ\text{C}$  a menor temperatura máxima alcançada dentre todas as reações. A reação desta amostra foi em média a mais rápida dentre todas as reações durando cerca de  $31 \pm 2\text{s}$  ( $0,52 \pm 0,04 \text{ min}$ ). Os resultados mostram que o comportamento térmico da reação durante o tempo de combustão são os mais semelhantes entre si dentre todas as reações aferidas. A energia térmica total desprendida pela combustão

durante o tempo de reação foi em média cerca de  $345 \pm 31^\circ\text{C}/\text{min}$  por combustão, a reação de menor quantidade total de energia térmica desprendida durante a síntese.

Em resumo podemos ordenar do maior para a menor os dados das amostras alusivos à aferição da temperatura durante o tempo de combustão das reações da seguinte maneira:

Temperatura máxima atingida: H00 > H05 > H10 > H15;

Consumo dos reagentes (Tempo reação): H05 > H10 > H00 > H15;

Energia térmica desprendida ( $^\circ\text{C}/\text{min}/\text{combustão}$ ): H05 > H00 > H10 > H15.

O aumento da concentração de  $\text{Al}^{+3}$  na dopagem promove a redução da temperatura de combustão e que conseqüentemente promove alterações na velocidade do consumo de reagentes (tempo de reação) e energia térmica desprendida.

Em todos os processos reacionais foram observados alguns fenômenos que se desencadearam durante a síntese: desprendimento de gás, formação de “*cogumelo*” da massa reacional, explosão do “*cogumelo*” formado, intensidade da chama de combustão e a uniformidade da queima do “*cogumelo*” após explosão. Esses fenômenos desencadearam durante a fase inicial do processo de liquefação dos reagentes, com aumento de viscosidade, e durante a ignição seguida de combustão dos reagentes.

As observações desses fenômenos estão expressas na Tabela 9 relacionadas com as amostras. Os indicadores de intensidade; baixo, moderado e alto tem como parâmetros as observações das amostras durante a síntese dos catalisadores. A Figura 19 ilustra o antes e depois do processo de combustão no interior no reator.

Tabela 9 – Fenômenos observados durante os processos reacionais das amostras

Características Observadas	H00	H05	H10	H15
Desprendimento de gás	■	■	■	■
Formação de “ <i>cogumelo</i> ”**	■	■	■	■
Explosão	■	■	■	■
Intensidade de chama	■	■	■	■
Uniformidade da queima do “ <i>cogumelo</i> ”***	■	■	■	■

\* ■ baixo, ■ moderado, ■ alto.

\*\**Cogumelo*: termo relacionado ao inchaço da massa reacional, quando esta aumenta de tamanho gradativamente até momento antes da ignição.

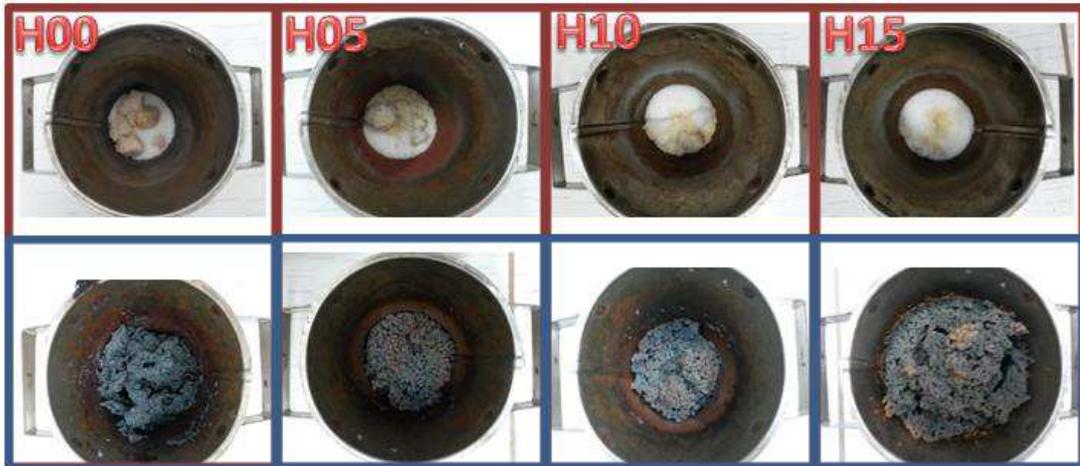


Figura 19 – Amostras preparadas no interior do recipiente do reator – antes ■) e após a combustão ■)

Segundos às observações expressas na Tabela 9 pode-se notar que a amostra H00, a que apresentou maior temperatura máxima de reação, foi também a amostra que apresentou maior formação do “*cogumelo*” com conseqüente maior explosão. A queima do “*cogumelo*”, após explosão, foi também a mais uniforme dentre todas as reações observadas. A amostra H05, embora tenha apresentado uma explosão do “*cogumelo*” mais amena que a amostra anterior apresentou a intensidade de chama alta durante a queima. Tal observação é condizente com o fato da amostra apresentar a maior quantidade de energia térmica desprendida.

A amostra H10 apresentou fenômenos observados de baixa e moderada intensidade. Vale salientar que embora a amostra tenha apresentado uma baixa intensidade de explosão do “*cogumelo*” a queima foi de intensidade moderada. A amostra H15 apresentou uma alta intensidade de desprendimento de gás, mas teve um “*cogumelo*” formado e uma explosão de intensidade baixa. Estes resultados são condizentes com o perfil de temperatura apresentado pela reação o qual teve a menor temperatura máxima de reação e menor quantidade de energia térmica desprendida por unidade de tempo.

Em suma os dados obtidos pela aferição da temperatura durante o tempo de combustão, podemos concluir que a amostra H05 foi cerca de 42% mais energética (mais calor gerado por unidade de tempo) que a amostra H15 (amostra menos energética dentre todas). A amostra H00 embora tenha apresentado a temperatura máxima de reação em média 6,2% maior que a apresentada pela amostra H05, teve

em média 26% a menos de calor gerado que a amostra H05, devido a esta última ter apresentado um consumo mais lento de seus reagentes durante a combustão, conseqüentemente um tempo maior de reação de combustão. Embora a reação da amostra H00 tenha sido cerca de 20% mais rápida (menor tempo) que a amostra H10, o calor total gerado por unidade de tempo por essas reações difere apenas em cerca de 1%. Isso devido ao fato da reação H00 ter alcançado temperaturas bem superiores às alcançadas pela amostra H05, em contrapartida essa última teve um maior tempo de reação.

Mediante os resultados expostos podemos afirmar que a adição do metal  $Al^{+3}$  a reação da hematita contribui para um aumento do tempo de reação, bem como uma diminuição da temperatura máxima de reação e também aumento da energia térmica total gerada por unidade de tempo. Dentro da classe de amostras contendo  $Al^{+3}$  (amostras H05, H10 e H15) é correto afirmar que à medida que a concentração de  $Al^{+3}$  aumenta na amostra, diminui-se o tempo de reação, diminui-se a temperatura máxima atingida pela reação e a energia térmica total gerada por unidade de tempo.

## 4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 20 encontra-se ilustrados as curvas de difração de raios-X das amostras de  $Fe_{2-x}Al_xO_3$  (com  $x = 0; 0,5; 1$  e  $1,5$ ) obtidos pela reação de combustão. Com a finalidade de observar possíveis distorções quanto ao deslocamento angular, intensidade relativa e alargamento de área dos picos de difração dos espectros de cada amostra, a análise de difração de raios-X de cada amostra foi realizada em triplicata, utilizando uma amostra de mesma composição, mas sintetizada em bateladas distintas.

Todas as fases cristalográficas das amostras de catalizadores foram identificadas em comparativo utilizando como padrão para tal as fichas cristalográficas de difração de raios-X do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS* do *International Center for Diffraction Data – ICDD* (Anexo) .

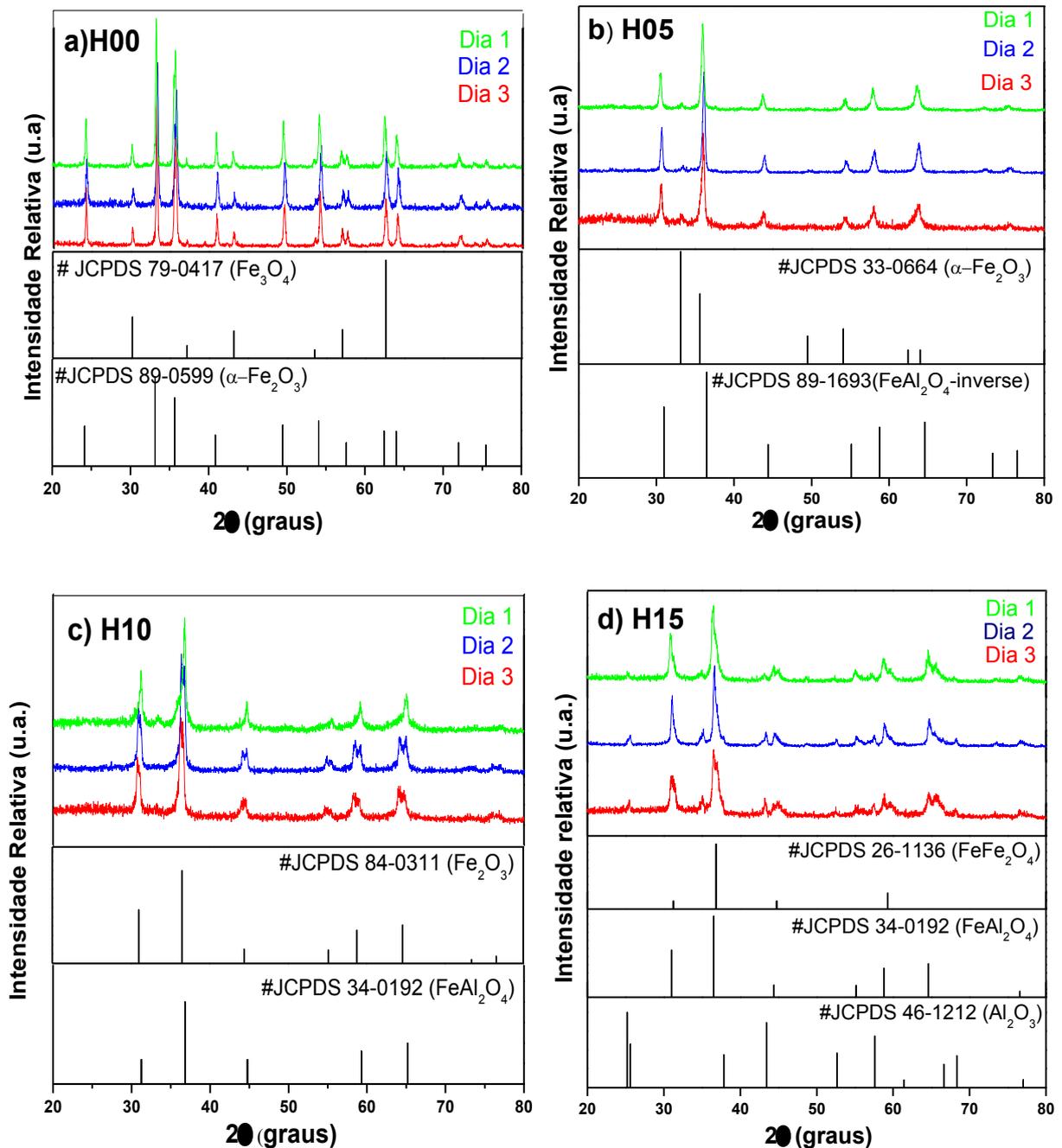


Figura 20 – Espectro de difração de raios-X das amostras de catalisadores.

Segundo os difratogramas apresentados na Figura 20, todas as amostras apresentam um perfil da curva de difração característico de amostras altamente cristalinas com picos bem estreito e elevada intensidade relativa. Pode-se observar que em geral em todas as amostras os espectros de difração de cada uma das bateladas apresentam picos com mesmo posicionamento angular e intensidade

relativa, todavia observa-se uma distinção quanto ao alargamento de pico entre as bateladas de mesma amostra.

Os resultados de difração de raios-X da amostra denominada de H00 (hematita pura) (Figura 20a) apresentaram como fase majoritária a estrutura cristalina de configuração romboédrica hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 89-0599, fase a qual constitui 78% de toda a estrutura cristalina da amostra. A amostra apresentou ainda como a fase cristalina secundária de configuração cúbica, a magnetita ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 79-0417. Fase a qual constitui 22% de toda estrutura cristalina da amostra.

A amostra denominada H05 (amostra dopada com 0,5 mol de  $\text{Al}^{+3}$ ) (Figura 20 b) apresenta como fase majoritária a estrutura cristalina de configuração cúbica, o espinélio inverso do óxido de ferro e alumínio ( $(\text{Fe}_{0,8}\text{Al}_{0,2})(\text{Al}_{1,8}\text{Fe}_{0,2})\text{O}_4$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 89-1693. Fase a qual constitui 91,2% de toda a estrutura cristalina da amostra. A mostra apresentou ainda como traços de fase secundária cristalina de configuração romboédrica, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 33-0664. Fase a qual constitui 8,8% de toda a estrutura cristalina da amostra.

A amostra denominada H10 (amostra dopada com 1 mol de  $\text{Al}^{+3}$ ) apresentou como fase majoritária a estrutura cristalina de conformação cúbica o espinélio normal aluminato de ferro ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 34-0192. Fase a qual constitui 72% da estrutura cristalina da amostra. A amostra apresentou ainda como traços de segunda fase cristalina de conformação romboédrica, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 84-0311. Fase a qual constitui 28% da estrutura cristalina de toda a amostra.

Os resultados de difração de raios-X da amostra denominada H15 (amostra dopada com 1,5 moles de  $\text{Al}^{+3}$ ) (Figura 20d) mostram que a amostra apresenta como fases principais as estruturas cristalinas de conformação cúbica os espinélios normais aluminato de ferro ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) e magnetita ( $\text{FeFe}_2\text{O}_3$ ), identificadas sob ficha padrão JCPDS 34-0192 e JCPDS 26-1136 respectivamente. Os resultados alusivos a amostra H15 apresentaram ainda como traços de uma terceira fase cristalina de conformação romboédrica, o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), identificada sob a ficha padrão JCPDS 46-1212. A quantificação das fases presentes na amostra denominada H15 não foi possível devido a limitações do software empregado na análise dos dados. Todavia, as fases de aluminato de ferro e magnetita

apresentaram os picos característicos de maior intensidade no perfil de difração da amostra. Assim, mesmo em face da impossibilidade de atribuir um percentual as citadas fases, pode-se concluir, em vista da intensidade dos picos característicos, que se trata das fases em maior quantidade presentes na amostra.

Em vistas dos resultados obtidos, pode-se afirmar que a síntese de reação por combustão foi eficiente na formação de hematita como fase majoritária, quando da síntese da hematita pura. Nas sínteses das amostras dopadas, apenas uma fonte de “ferro três” ( $\text{Fe}^{+3}$ ) foi utilizada, sob a forma de nitrato de ferro, como reagente fonte deste metal. Entretanto, pode-se observar pelos espectros de difração de raios-X que em todas as amostras analisadas houve a formação de uma segunda fase cristalina constituída de “ferro dois” ( $\text{Fe}^{+2}$ ). Esse fenômeno poderia ser explicado pela redução do “ferro três” ( $\text{Fe}^{+3}$ ) para a condição de “ferro dois” ( $\text{Fe}^{+2}$ ), promovida durante a síntese de combustão da amostra devido à ação da atmosfera redutora do gás gerado durante a própria combustão.

Assim, possivelmente parte do ferro se reduziria durante a combustão devido à ação redutora do gás gerado. Dentro desta perspectiva, o “ferro dois” ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ficaria disponível no ambiente reacional e a entropia deste ambiente promoveria a formação das fases cristalinas cúbicas dos espinélios magnetita ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ) e aluminato de ferro ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ). Fases cristalinas constituídas de  $\text{Fe}^{+2}$  presentes nos espectros de difração das amostras.

Mediante a observação dos resultados observamos ainda que com a adição da concentração inicial (0,5 mol) do metal alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) à hematita, obteve-se uma mudança estrutural da amostra na qual ocorreu uma diminuição da concentração de hematita presente, devido à formação de uma nova estrutura que se concentrou e passou a agir como uma fase majoritária de óxido de ferro e alumínio (espinélio inverso). Os resultados obtidos mostram que, com a elevação da concentração do metal alumínio ( $\text{Al}^{+3}$ ) de 0,5 mol para 1,0 mol, o metal  $\text{Al}^{+3}$  foi incorporado com sucesso a rede cristalina da fase majoritária ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ).

Através dos resultados da amostra denominada H15 podemos observar que com o aumento da concentração de 1mol para 1,5 moles do metal  $\text{Al}^{+3}$  na rede cristalina da amostra, observa-se que não há formação de nenhuma fase cristalina constituída de “ferro três” ( $\text{Fe}^{+3}$ ), todo o ferro é reduzido e surgem duas fases cristalinas constituídas de “ferro dois” ( $\text{Fe}^{+2}$ ), os espinélios  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . O espectro de difração da amostra H15 é possível observar ainda que o óxido de

alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é formado como traços de uma terceira fase cristalina da amostra. Assim, possivelmente este seja um indicativo de que a concentração máxima adotada no presente trabalho, de 1,5 mol de  $\text{Al}^{+3}$ , esteja excedendo o limite de solubilidade do alumínio com o ferro, visto ter-se formado uma fase cristalina contendo apenas o  $\text{Al}^{+3}$ .

A amostra H15 teve a menor quantidade de calor gerado por unidade de tempo, bem como a reação mais rápida dentre todas. A implicação desses fatores na morfologia da amostra foi uma cristalinidade e um tamanho de cristalito menor dentre todas as amostras.

A média de temperatura máxima de síntese bem como a quantidade total de energia térmica desprendida por unidade de tempo durante a combustão tem interferência direta nas características morfológicas das amostras. A reação de combustão da amostra H00 apresentou a maior temperatura máxima de reação bem como a segunda maior quantidade de energia térmica por unidade de tempo, logo a inferência lógica é que a amostra foi submetida a uma maior quantidade de energia térmica numa temperatura mais elevada.

A Tabela 10 apresenta os valores de tamanho de cristalito referentes ao pico de maior intensidade da fase majoritária de cada amostra, calculados a partir da equação de Scherrer (Azároff, 1968).

Tabela 10 – Cristalinidade, diâmetro médio de cristalito e temperatura máxima de combustão das amostras de catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade (%)</b>	<b>Cristalito (nm)</b>	<b>T. max. Combustão (°C)</b>
H00	95,63	39 ± 11	1010 ±61
H05	61,4	24 ±7	947 ±12
H10	59,29	22 ±7	869 ±14
H15	45,88	12 ±9	832 ±37

Pode-se observar que dentre todas as amostras analisadas, a amostra de hematita pura (amostra H00) apresentou a maior cristalinidade. Mediante observação dos resultados expostos na Tabela 10 pode-se observar que à medida em que se aumentou a concentração de alumínio houve uma diminuição na cristalinidade da amostra. Este comportamento provavelmente está relacionado com

uma diminuição da temperatura da chama de combustão, uma vez que o teor de  $Al^{+3}$  foi aumentado no sistema. Pois uma baixa temperatura não favorece a formação da fase com alta cristalinidade e maior tamanho de partícula devido à baixa energia térmica promovida (Filho *et al.*, 2012).

Os dados da Tabela 10 permitem observar que a inserção de 0,5 mol de  $Al^{+3}$  na amostra (amostra H05) promoveu uma diminuição de 38,46% no tamanho de cristalito, o aumento na concentração de  $Al^{+3}$  para 1,0 mol (amostra H10) implicou na redução de 43,58% no tamanho de cristalito em relação a amostra inicial. Prosseguindo com o aumento da concentração de  $Al^{+3}$  para 1,5 moles a amostra apresentou uma redução de 69,23% no tamanho de cristalito em relação à amostra inicial.

### **4.3 Análise Granulométrica (AG)**

#### **4.3.1 Distribuição e Tamanho de Aglomerados**

A Figura 21 ilustra os resultados referentes à distribuição e tamanho de aglomerados das amostras de pós de hematita pura e dopadas com o metal alumínio ( $Al^{+3}$ ) nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5 moles.

Com o intuito de expressar o maior número de dados analíticos possível sobre a distribuição de aglomerados, promovendo assim um melhor entendimento sobre a granulometria dos aglomerados de partículas das amostras. Em cada gráfico está expresso a curva acumulativa da faixa de distribuição dos aglomerados (curva em formato de “S” em vermelho) e o histograma de frequência da distribuição dos populações de aglomerados com mesmo diâmetro (Primeira derivada da curva de distribuição)(histograma em barras azuis). Para quantificar o quanto refinado são os aglomerados foi expresso ainda o gráfico do volume total de aglomerados passantes com diâmetros menores que 20  $\mu m$ . (curva em “S” aproximada de distribuição – expressa na parte superior direita em cada gráfico).

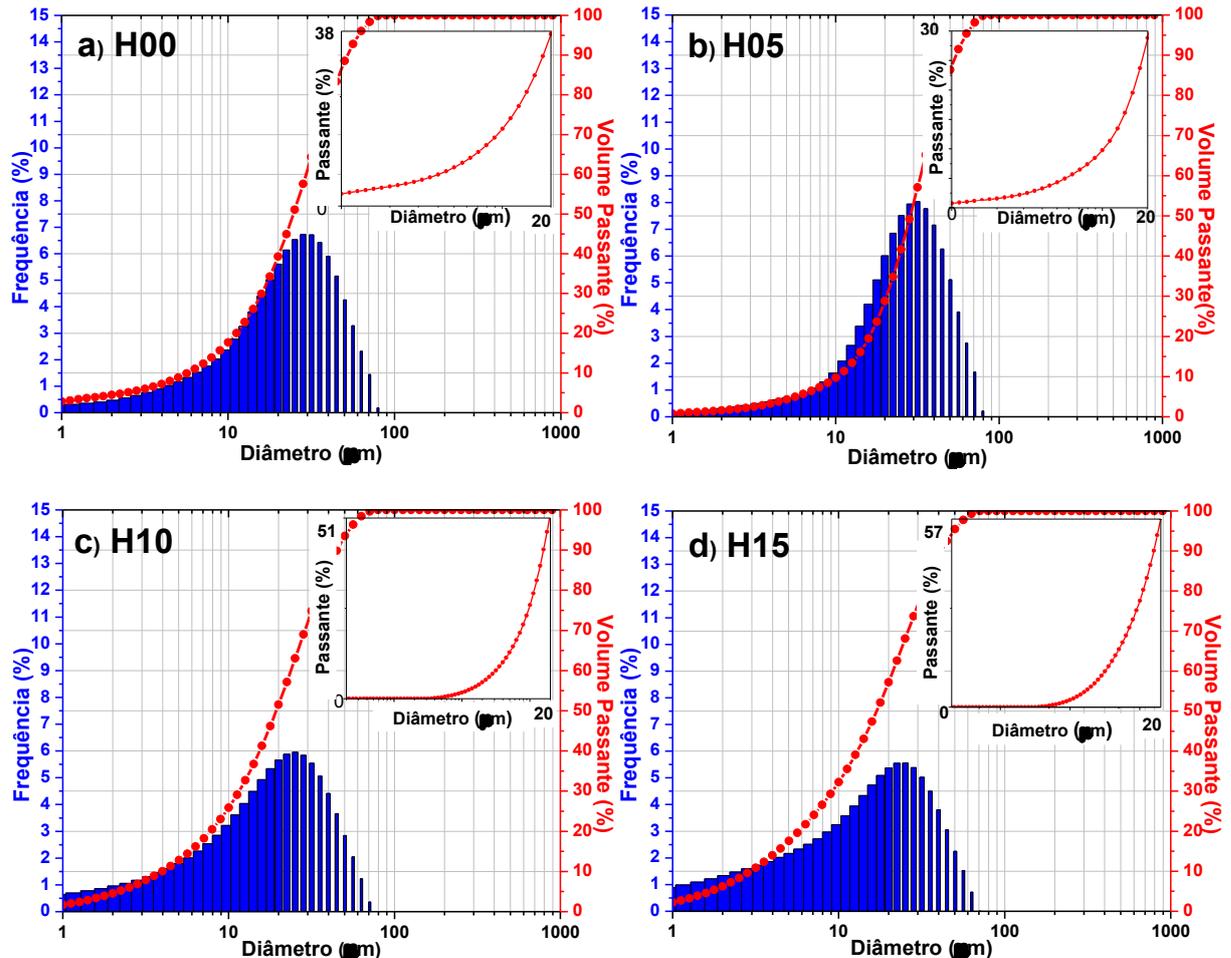


Figura 21 – Distribuição e tamanho de aglomerados das amostras.

A Figura 21a ilustra os resultados da amostra de hematita pura. Pode-se observar que a amostra apresenta um histograma com curva leptocúrtica (angulosidade superior a curva gaussiana) com uma distribuição assimétrica negativa com comportamento monomodal, com uma moda de aglomerados igual a 35,6  $\mu\text{m}$  de tamanho. A amostra apresenta aglomerados com tamanho em média de 24,6  $\mu\text{m}$  com mediana num valor de 4  $\mu\text{m}$ . O perfil da curva de distribuição de aglomerados da amostra (curva em formato de “S” expressa em vermelho no gráfico) mostra uma faixa de distribuição mais curta e verticalizada de tamanhos de aglomerados, ou seja; maior número de aglomerados total com tamanhos próximos. A amostra apresenta ainda 38% do volume total dos aglomerados com diâmetros menores que 20  $\mu\text{m}$ .

A Figura 21b ilustra os resultados da amostra dopada com uma concentração de 0,5 moles de alumínio (H05). A amostra apresenta um histograma com curva leptocúrtica (angulosidade superior à curva gaussiana) com uma

distribuição assimétrica negativa com comportamento monomodal com uma moda de aglomerados igual a 35,5  $\mu\text{m}$  de tamanho. A amostra apresenta aglomerados com tamanho em média de 28,5  $\mu\text{m}$  e mediana de 6  $\mu\text{m}$ . O perfil da curva de distribuição de aglomerados da amostra apresenta uma faixa de distribuição bem mais curta que a anterior, evidenciado pela maior verticalização da curva em “S” da amostra. A amostra tem ainda 30% do volume total de aglomerados com diâmetro abaixo dos 20  $\mu\text{m}$ .

A Figura 21c ilustra o resultado de distribuição de aglomerados da amostra dopada com 1 mol de alumínio (H10). A amostra apresenta um histograma com curva leptocúrtica (angulosidade superior à curva gaussiana) com uma distribuição assimétrica negativa com comportamento monomodal com moda na faixa de 28,2  $\mu\text{m}$  de tamanho. A amostra tem aglomerados com tamanho médio de 19,3  $\mu\text{m}$  com uma mediana num valor de 4,7  $\mu\text{m}$ . A amostra apresenta uma distribuição de aglomerados numa faixa bem maior que as amostras anteriores, evidenciado pela inclinação mais horizontalizada da curva de distribuição. A amostra apresenta 51% do volume total de seus aglomerados com diâmetros abaixo de 20  $\mu\text{m}$ .

A Figura 21d ilustra o resultado de distribuição de aglomerados da amostra dopada com 1,5 moles de alumínio (H15). A amostra apresenta um histograma com curva leptocúrtica (angulosidade superior à curva gaussiana) com uma distribuição assimétrica negativa com comportamento monomodal com moda igual a 28  $\mu\text{m}$  de tamanho. A amostra tem aglomerados com tamanho médio de 16,9  $\mu\text{m}$  com uma mediana (valor central que separa 50% das partículas mais finas das 50% das partículas mais grosseiras) num valor de 4,4  $\mu\text{m}$ . A curva de distribuição da amostra configura-se bastante horizontalizada, evidenciando assim a maior faixa de distribuição de tamanhos de aglomerados dentre todas as amostras. A amostra tem 57% do volume total de seus aglomerados com diâmetros abaixo de 20  $\mu\text{m}$  de tamanho.

Analisando a totalidade dos dados de distribuição de aglomerados das amostras podemos observar que todas as amostras apresentam uma distribuição de aglomerados assimétrica negativa, ou seja; amostras com a maior parte do número total de seus aglomerados com granulometria mais grosseira que refinada entre si. Tal resultado pode ser associado às características de tamanho de partícula, menores diâmetros de partículas implicam necessariamente numa capacidade maior de aglomeração por forças eletrostáticas.

A faixa de distribuição de diâmetros dos aglomerados de partículas é aumentada à medida em que a concentração de  $Al^{+3}$  aumenta, sendo a amostra H05 (menor concentração de  $Al^{+3}$ ) menor faixa de distribuição e a amostra H15 (amostra com maior concentração de  $Al^{+3}$ ) a maior faixa de distribuição de tamanho de aglomerados. Isso ocorre devido ao aumento da concentração de  $Al^{+3}$  promover uma diminuição do tempo de reação, bem como da temperatura máxima.

A temperatura influencia diretamente os aspectos morfológicos no tangente a distribuição dos aglomerados. Os estudos de Cordeiro (2015) exemplificam de forma clara a interferência da temperatura na faixa de distribuição dos aglomerados das partículas de alumina. Os resultados mostraram que com aumento da temperatura as amostras de níquel suportados em alumina-lantânio apresentam uma faixa de distribuição de aglomerados mais verticalizada indicando uma maior homogeneidade da distribuição. Esses resultados são condizentes com o presente estudo onde se observou que as amostras sintetizadas sob maior temperatura apresentaram uma faixa de distribuição menor e mais verticalizada como a exemplo da amostra H00 ( amostra que apresentou maior temperatura de síntese).

Contudo, no presente trabalho a variação da temperatura de síntese das amostras provavelmente decorre da influencia da concentração de  $Al^{+3}$  presente. Dentro desse contexto, a variação de  $Al^{+3}$  influenciou na temperatura de síntese, que por consequência influenciou na variação da faixa de aglomerados das amostras. Pode-se notar que a variação de tamanho de aglomerados na faixa de 0,1 a  $1\mu m$  é visivelmente aumentada à medida em que a amostra apresenta uma maior concentração de  $Al^{+3}$ , tal ocorrência corrobora a teoria de que o aumento da concentração de  $Al^{+3}$  na reação promove diminuição da temperatura máxima e tempo de reação, acarretando na obtenção de partículas menores. A Tabela 11 abaixo contém os valores das medidas de tendência central da distribuição de aglomerados das amostras.

Tabela 11 – Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b>Média (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Moda (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Mediana (<math>\mu m</math>)</b>
H00	24,6	35,6	4,7
H05	28,5	35,5	6
H10	19,3	28,2	4,4
H15	16,9	28	4

Os dados das medidas de tendência central das amostras revelam que as amostras contendo alumínio (H05, H10 e H15) seguem uma tendência de menor diâmetro dos aglomerados, à medida em que aumenta a concentração de alumínio, essa constatação fica evidente pela diminuição do valor médio de diâmetro e pela diminuição do valor da mediana das amostras. Num contexto geral as amostras H00 e H05 apresentaram aglomerados com morfologia mais grosseira, contrariamente as amostras H10 e H15 apresentam menores valores de média e mediana configurando-se como de morfologia mais refinada dentre todas as amostras.

### 4.3.2 Distribuição e Tamanho de Partículas

Na Figura 22 estão ilustrados os resultados de distribuição e tamanho de partículas das amostras de catalisadores.

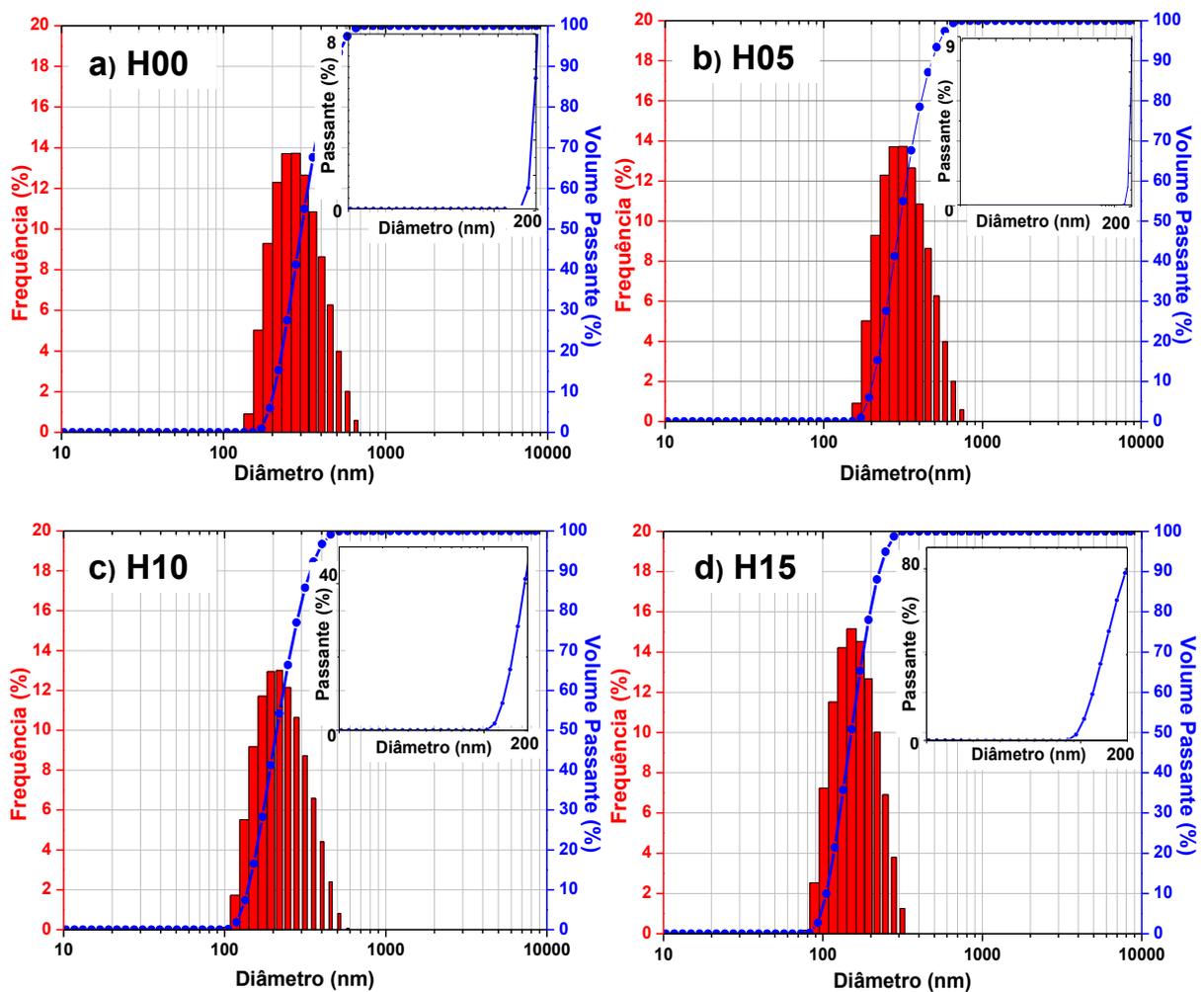


Figura 22 – Distribuição e tamanho de partículas das amostras.

Em cada gráfico está expresso a curva acumulativa da faixa de distribuição das partículas (curva em formato de “S” em azul) e o histograma de frequência da distribuição das populações de partículas com mesmo diâmetro (Primeira derivada da curva de distribuição – histograma em barras vermelhas). Para quantificar o quanto refinadas são as partículas foi expresso ainda o gráfico do volume total de aglomerados passantes com diâmetros menores que 200 nm. (curva em “S” aproximada de distribuição – expressa na parte superior direita em cada gráfico).

A amostra designada H00 apresenta um histograma com geometria leptocúrtica assimétrica positiva, com comportamento monomodal com moda no valor de 290 nm, com uma média de tamanho de partículas de 333,82 nm e uma mediana no valor de 297,15 nm (valor central que separa as partículas mais grosseiras das mais refinadas). A amostra apresenta uma faixa de distribuição de partículas com uma curva estreita e bastante verticalizada o que indica uma distribuição de partículas com uma maior tendência a homogeneidade, possuindo 8% do total de suas partículas com diâmetro menor que 200 nm.

A amostra H05 (Figura 22b) apresenta um perfil de histograma com geometria leptocúrtica, assimétrica positiva e comportamento monomodal, com moda no valor de 300 nm. Possuindo partículas com tamanho médio de 377,16nm e uma mediana num valor de 355,73 nm. A amostra apresenta uma curva de distribuição de partículas estreita e bastante verticalizada, o que indica uma faixa pequena de distribuição dos tamanhos das partículas. A amostra possui 9% do total de suas partículas com diâmetros menores que 200nm.

A amostra denominada H10 possui um perfil de histograma com geometria de curva leptocúrtica, assimétrica positiva e comportamento monomodal, com moda de em torno de 200 nm, valor médio de tamanho de partículas de 261,51nm e com uma mediana no valor de 232 nm. A amostra possui uma curva de distribuição mais alargada que as anteriores o que indica uma maior faixa de distribuição de tamanhos de partículas, maior tendência a heterogeneidade de tamanhos, possuindo 40% do total de suas partículas com tamanho menor que 200 nm.

A amostra H15 apresentou um perfil de histograma com geometria leptocúrtica pouco assimétrica e negativa com um comportamento monomodal, com moda em torno de 160 nm, um tamanho de partículas em média de 175,79 nm e mediana num valor de 161 nm. A inclinação da curva de distribuição de tamanho de partículas evidencia que a amostra H15 apresenta partículas com tamanhos numa

faixa menor que a amostra anterior, com 80% do total das partículas com diâmetros inferiores a 200 nm.

Confrontando os dados obtidos com a análise de distribuição de partículas das amostras podemos observar que as amostras denominadas H00 e H05 apresentam uma curva de distribuição mais estreita e verticalizada, indicando uma tendência das partículas à homogeneidade de diâmetro. Contrariamente as amostras denominadas H10 e H15 apresentam uma curva de distribuição mais alargada e menos verticalizada dentre as demais, indicando uma tendência das partículas a heterogeneidade de diâmetro. Outro aspecto relevante que pode-se observar na distribuição das partículas é a tendência das partículas ficarem menos grosseiras a medida em que se insere  $Al^{+3}$  na composição e aumenta essa concentração.

Esse aspecto fica evidente quando analisamos a mediana das amostras (valor central que separa 50% das partículas mais finas dos 50% das partículas mais grosseiras), o valor da mediana decresce partindo da amostra H00 para a amostra H15 (composição com maior quantidade de  $Al^{+3}$ ), sendo a amostra H15 cerca de 84% mais refinada que a amostra H00, amostra com partículas mais grosseiras dentre todas. Esses aspectos morfológicos das partículas com tendências mais homogêneas ou heterogêneas e grosseiras ou refinadas estão diretamente relacionadas ao processo de síntese.

Os dados da aferição das reações de combustão mostram que dentre todas as amostras, a H00 e H05 são as que desprendem maior quantidade de calor por unidade de tempo de reação, comportando-se com uma tendência à diâmetros mais homogênea e grosseira das partículas. Contrariamente, os dados da aferição das reações das amostras H10 e H15 mostram um menor desprendimento de calor por unidade de tempo de reação dentre todas as reações, assim as amostras adquiriram uma tendência de diâmetro de partícula mais heterogêneo e refinado.

Os dados de medida de tendência central das amostras evidenciam uma diminuição do diâmetro das partículas à medida que se aumenta o teor de alumínio na composição. Tal constatação fica evidente quando analisamos a diminuição no diâmetro médio das partículas bem como do valor da mediana. As amostras H00 e H05 apresentaram maiores valores de média e mediana configurando-se como as de morfologia mais grosseiras dentre todas as amostras.

Tabela 12 – Resumo das medidas de tendência central da distribuição dos aglomerados das amostras de catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b>Média (nm)</b>	<b>Moda (nm)</b>	<b>Mediana (nm)</b>
H00	333,82	290	297,15
H05	377,16	300	355,73
H10	261,51	200	232
H15	175,79	160	161

As amostras H10 e H15 apresentaram os menores valores de média e mediana configurando-se como as de morfologia mais refinada dentre todas as amostras de catalisadores. Por fim, vale ressaltar os dados da amostra H15 os quais apresentaram um valor de média, moda e mediana muito próximos entre si, configurando-se como a amostras com diâmetros de partículas mais homogênea dentre todas.

Com base nos dados de medida de tendência central dos aglomerados e das partículas podemos estimar o número médio de partículas presentes por aglomerado. Para isto tomamos o valor de diâmetro médio dos aglomerados das amostras e dividimos pelo valor de diâmetro médio das partículas que compõe os aglomerados. A Tabela 13 contém os dados das estimativas para a quantidade de partículas contidas num aglomerado.

Tabela 13 – Estimativa do número médio de partículas presentes em um aglomerado.

<b>Amostra</b>	<b>Número médio provável de partículas por aglomerado (<math>n^{\circ} = D.A/D.P</math>)*(unidades)</b>
H00	~74
H05	~75
H10	~74
H15	~96

\*D.A= diâmetro médio de aglomerado, D.P= diâmetro médio de partícula.

As estimativas mostram que as amostras H00, H05 e H10 apresentam praticamente a mesma quantidade média de partículas contidas num aglomerado. Esse um empacotamento mais denso das partículas decorre do tamanho de cada partícula, bem como do formato assumido por elas. Embora as amostras

apresentem composição de estruturas cristalinas distintas, o empacotamento das partículas é praticamente igual, sinalizando que as características morfológicas das amostras H00, H05 e H10, no tangente a tamanho e formato das partículas, são muito próximas. Contrariamente, a amostra H15 apresentou um empacotamento mais efetivo, constituída por um maior número de partículas por aglomerado. A amostra H15 apresentou cerca de 29% em média a mais de partículas por aglomerado.

#### **4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Figura 23 ilustra os resultados de microscopia eletrônica de varredura das amostras. As micrografias de cada amostra estão agrupadas em duas imagens com duas escalas distintas: 50  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

A amostra designada H00 (Figura 23a) apresenta aglomerados em forma de blocos irregulares de aspectos rígidos. Os aglomerados de blocos apresentam tamanho médio de  $25,3 \pm 15 \mu\text{m}$ , tomando-se como base de cálculo uma população aleatória com 30 blocos. A amostra apresenta também aglomerados menores (Figura 23b) em formato de blocos com aspecto sinterizado com tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$  adsorvido fisicamente aos blocos maiores, os aglomerados em forma de blocos grande apresentam também poros com diâmetro aproximado de 300nm oriundos provavelmente do efeito da evolução de gases durante a síntese de combustão.

A mostra designada H05 (Figura 23a) apresenta aglomerados em forma de blocos irregulares de aspectos rígidos. Os aglomerados de blocos apresentam tamanho médio de  $23,6 \pm 20 \mu\text{m}$ , tomando-se como base de cálculo uma população aleatória com 30 blocos. Segundo a observação da Figura 23b pode-se observar que a amostra apresenta aglomerados em formato de blocos menores de aspecto rígido coalescidos sobre blocos maiores, pode-se observar ainda a presença de poros com diâmetros de 400nm de diâmetro aproximado formados provavelmente pela evolução de gases durante a síntese.

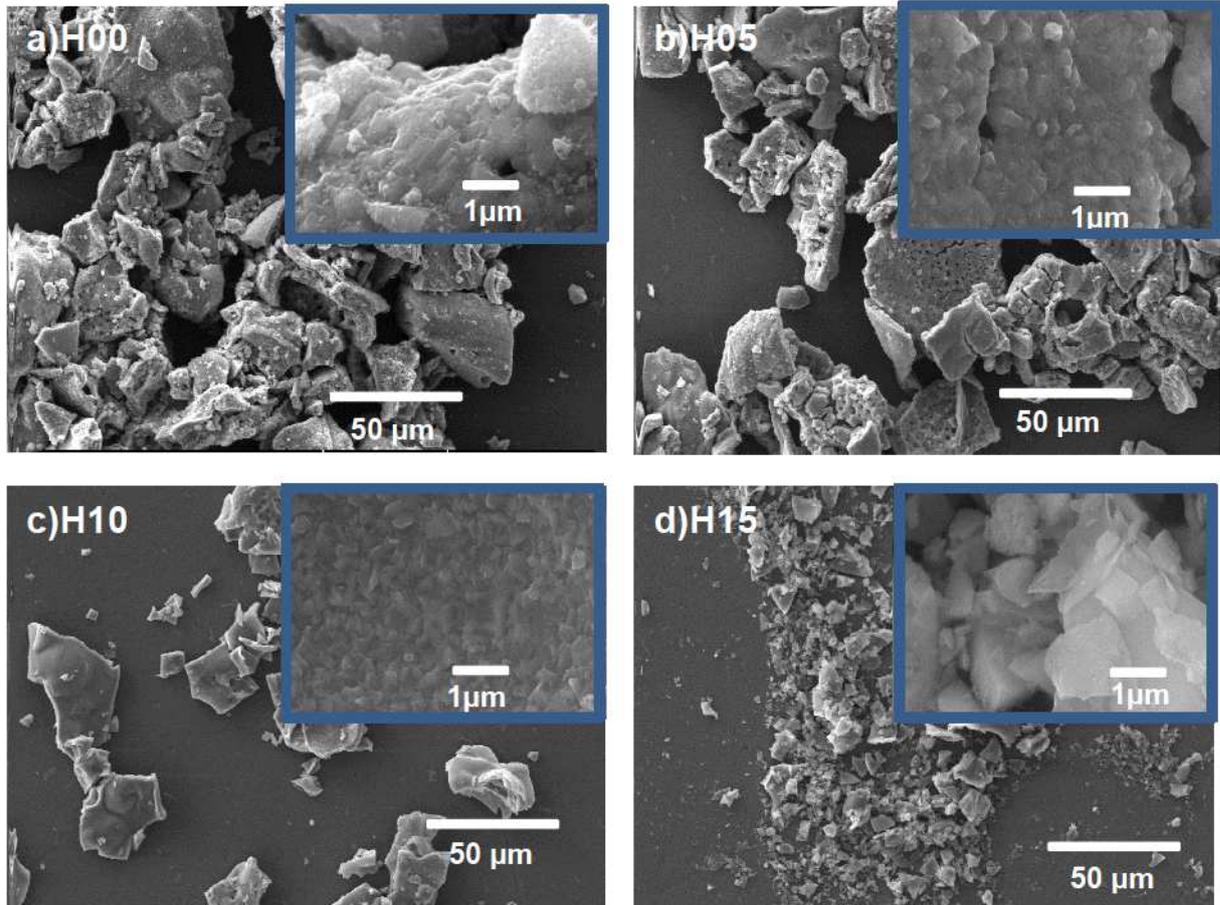


Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras de catalisadores em escalas de 1 e 50µm.

A amostra designada H10 (Figura 23a) apresenta aglomerados em formado de blocos e placas irregulares de aspecto rígidos com tamanho médio de  $21,96 \pm 12,7 \mu\text{m}$ , tomando-se como base de cálculo uma população aleatória com 30 blocos. A amostra apresenta ainda aglomerados menores em forma de placas adsorvidas fisicamente (Figura 23b) sobre blocos e placas maiores. A amostra designada H15 (Figura 23a) apresenta aglomerados em forma de blocos de aspecto rígidos com tamanho médio de  $12,6 \pm 5,3 \mu\text{m}$ , tomando-se como base de calculo uma população de aleatória de 30 blocos. A amostra apresenta ainda aglomerados menores em forma de placas com  $1,5 \mu\text{m}$  de tamanho aproximado adsorvidas fisicamente aos blocos maiores.

Dentre as amostra analisadas a amostra dopada com 1,5 mol de alumínio (amostra H15) apresentou um tamanho médio menor bem como uma maior uniformidade no tamanho dos aglomerados visto possuir um menor desvio padrão. Vale destacar que esta técnica apresenta uma observação analítica sobre a

topografia morfológica das amostras não havendo, portanto, precisão nas medições de tamanho dos aglomerados.

#### 4.5 Análise Textural (BET)

Na Figura 24 encontram-se apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  como resultado da caracterização textural das amostras.

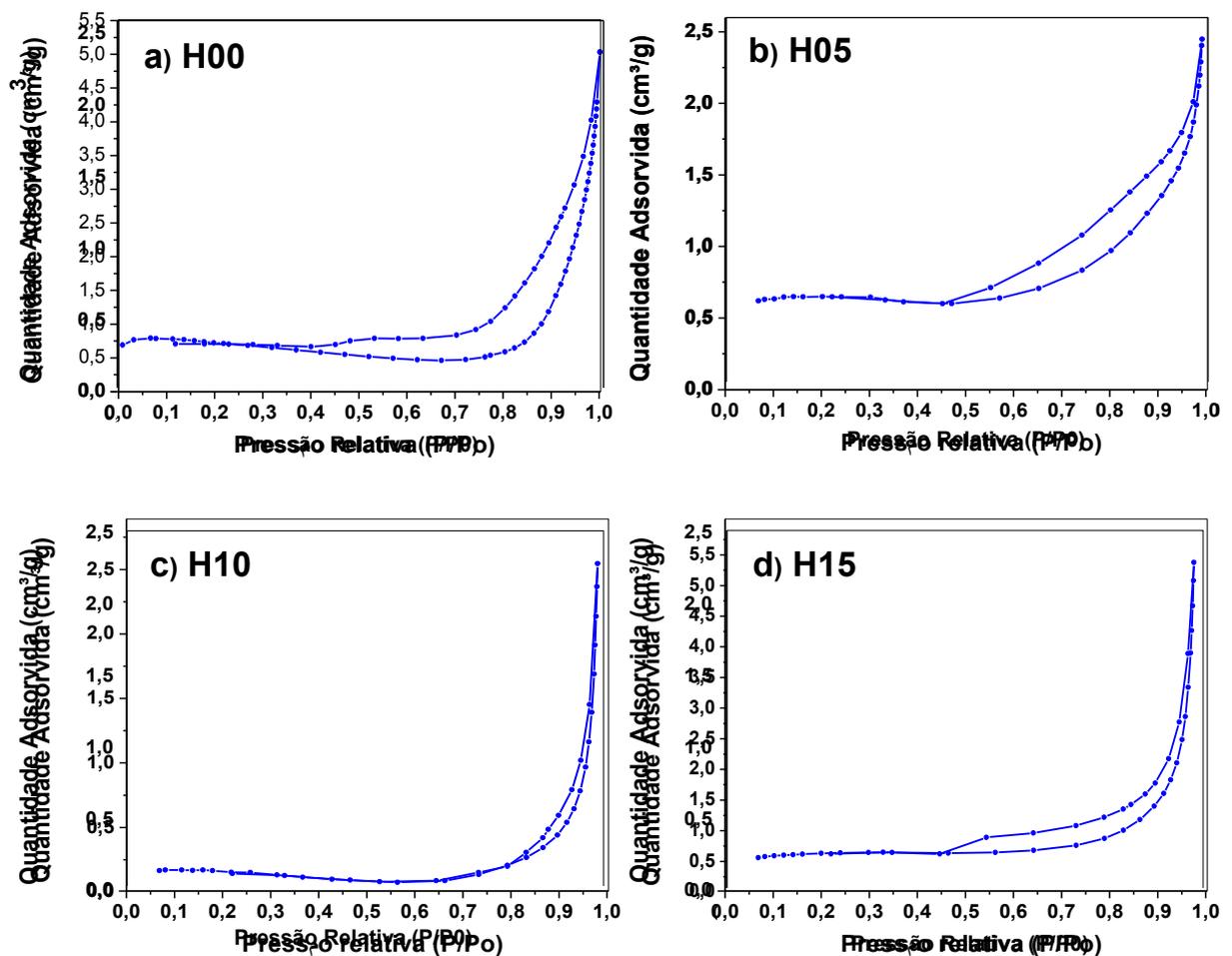


Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$  das amostras de catalisadores.

De acordo com a classificação do “*International union of pure and applied chemistry*” (IUPAC) (Iupac, 1994), as amostras H00, H05, H10 e H15 apresentam um espectro de isoterma com uma geometria similar a do tipo III (material com característica macroporosa ou não porosa). Entretanto, outra caracterização nos confirma um indicativo de porosidade das amostras que podem ser observadas pela análise dos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos MEVs

nota-se que as amostras possuem poros, visíveis em escala de 1 microm, menores que 500nm de diâmetro constituídos por placas de aspecto sinterizado adsorvidas fisicamente sobre aglomerados em forma de blocos.

Pode-se observar que as amostras apresentaram em seu perfil de adsorção/dessorção de  $N_2$  o fenômeno de histerese. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987) o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas (poros variando de 2-50 nm). As amostras de hematita pura (Figura 24a) e amostra dopada com 0,5 mol de  $Al^{+3}$  (Figura 24b) apresentam isotermas com histerese de geometria do tipo "H3". As amostras dopadas com 1,0 mol de  $Al^{+3}$  (Figura 24c) e dopada com 1,5 moles de  $Al^{+3}$  (Figura 24d) apresentam isotermas com histerese de geometria do tipo "H4".

Estes tipos histereses são normalmente encontrados em sólidos consistindo em agregados ou aglomerados de partículas, formadoras de fendas em forma de poros uniforme (tipo H4) ou não uniforme (tipo H3) de tamanho e/ou formato (LEOFANTI *et al.*, 1998). Vale a ressalva de que os códigos "H00", "H05", "H10" e "H15" são códigos alusivos as amostras desenvolvidas no presente trabalho, todavia as denominações de histerese do tipo "H3" e "H4" são denominações adotadas pela IUPAC (IUPAC, 1994).

Segundo Leofanti et al (1998) a técnica de adsorção de nitrogênio empregada pelo método BET fornece informações apenas sobre macroporos e mesoporos. Considerando que os perfis das isotermas assemelham-se ao tipo III (macroporoso); considerando ainda que todas as amostras apresentam o fenômeno de histerese (típico de materiais mesoporosos). Pode-se atribuir a todas as amostras analisadas que, do ponto de vista textural, trata-se de materiais com características preponderantes macroporosas, contendo grupos de mesoporos.

Na Tabela 14 estão contidos os dados relativos à área superficial específica ( $S_{BET}$ ), tamanho de partícula ( $T_p$ ), diâmetro de poro ( $D_p$ ) e volume de poro ( $V_p$ ) das amostras de hematita pura dopadas com  $Al^{+3}$ . Os resultados contidos na Tabela 14 mostram que todas as amostras, com exceção da amostra H05, apresentam um valor de área superficial bem próximo, diferindo muito pouco de amostra para amostra. Os resultados da amostra dopada com 0,5 mol de  $Al^{+3}$  apresentou a menor área superficial  $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , cerca de 48% menor que a área superficial da amostra de hematita pura (H00).

Tabela 14 – Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), diâmetro médio de partícula ( $D_{BET}$ ), diâmetro de poro ( $D_p$ ) e volume de poro ( $V_p$ ) das amostras de catalisadores.

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	* $D_{BET}$ (nm)	$D_p$ (nm)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_{BET}/D_{DRX}$
H00	13,6	83	2,7	0,018	2
H05	7,0	160	3,7	0,009	7
H10	13,1	86	3,7	0,015	5
H15	13,9	81	3,7	0,014	7

\*Calculado a partir dos valores de área superficial.

Os resultados de DRX mostram também que a amostra H05 apresenta um maior percentual de fase majoritária comparativamente com a amostra H00 e H10. É possível que a fase de hematita formada na superfície da fase principal reduza o volume de poros e conseqüentemente o valor de área superficial. Essa teoria é corroborada pelos dados de volume de poros ( $V_p$ ) contidos na Tabela 14, em que observa-se uma redução de 50% do volume de poros da amostra H05 em relação a amostra H00.

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram diâmetro de poro na faixa de 2 – 50nm, que segundo a classificação definida pela IUPAC é de material mesoporoso (IUPAC, 1994). Contudo, em vista da geometria das isotermas das amostras (Figura 24) e considerando o diâmetro de poros apresentados por estas (Tabela 14). É seguro classificar as amostras do presente trabalho como materiais macroporosos com grande volume de grupos de mesoporos.

Os resultados mostram ainda que todas as amostras apresentaram valores da relação diâmetro médio de partícula / diâmetro médio de cristalito ( $D_{BET}/D_{DRX}$ ) superiores a unidade, o que indica que todas as amostras são policristalinas.

#### 4.6 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

Inicialmente, vale ressaltar que a análise por espectroscopia de fluorescência de raios-X realizou a caracterização da amostra por percentual de elementos metálicos presente. Destaca-se ainda que o equipamento utilizado não faz distinção entre os estados de valência distintos que o mesmo elemento metálico apresenta. Quer sejam nos resultados expressos em percentual de óxidos

presentes, quer sejam resultados expressos em percentual de elementos metálicos presentes. Como relatado pelos resultados da difração de raios-X, as amostras da presente pesquisa apresentam fazes cristalinas constituídas por ferro dois ( $\text{Fe}^{+2}$ ) e por ferro três ( $\text{Fe}^{+3}$ ). Contudo, em vista do supramencionado, apenas estão expressos os resultados em termos de percentual do elemento ferro presente nas amostras.

A Tabela 15 ilustra os resultados da espectroscopia por fluorescência de raios-X expressos em termos de porcentagem de elementos metálicos presentes em cada amostra.

Tabela 15 – Dados de espectroscopia por fluorescência de raios-X das amostras de catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Al (%)</b>
H00*	99,78	0,102
H05	90,16	9,84
H10	75,07	24,93
H15	55,27	44,73

\*0,112% de Mn foi encontrado como impureza na amostra H00, possivelmente oriunda dos reagentes e/ou reator.

Pode-se observar que o resultado da amostra H00 revela que traços de  $\text{Al}^{+3}$  estão contidos na amostra. Considerando que para a síntese da amostra utilizou-se apenas como reagente oxidante uma fonte de ferro três ( $\text{Fe}^{+3}$ ) e como reagente redutor a ureia, não havendo, portanto, qualquer emprego de reagente contendo  $\text{Al}^{+3}$ . Pode-se atribuir essa quantidade ínfima de  $\text{Al}^{+3}$  presente na amostra H00 a contaminação inerente ao processo e/ou do porta amostra do equipamento. Mesmo com uma lavagem criteriosa entre as bateladas, o fato da utilização do mesmo reator para síntese de amostras de composição distinta, acarreta inevitavelmente em contaminação por traços de outros elementos.

Com base nos dados expressos na Tabela 15, obtidos pela espectroscopia de fluorescência de raios-X, obtemos a concentração de alumínio experimental contido em cada amostra sintetizada. Para o cálculo da concentração de  $\text{Al}^{+3}$  teórico, procedeu-se tomando o valor mássico do  $\text{Al}^{+3}$  empregado na síntese. Este valor foi relacionado com o valor mássico do total de elementos metálicos presentes nos reagentes de cada amostra. Os cálculos alusivos à quantificação do teor de alumínio

teórico de cada amostra estão descritos detalhadamente no Apêndice B. A Tabela 16 ilustra os dados alusivos à quantidade de  $Al^{+3}$  teórico e experimental de cada amostra, bem como seu desvio percentual do valor experimental para o teórico.

Tabela 16 – Concentração de  $Al^{+3}$  teórico e experimental presente de cada amostra.

Amostra	Concentração de $Al^{+3}$		
	*Teórico (%)	Experimental (%)	Diferença (%)
H00	0	0,102	---
H05	13,87	9,84	4,03
H10	32,87	24,93	7,94
H15	59,17	44,73	14,44

\*Com base na quantidade total de elementos metálicos ( $Fe^{+3}$  e  $Al^{+3}$ ) presente nos reagentes de cada composição.

Vale destacar que a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, embora tenha precisão, não apresenta boa exatidão. Devido a inúmeros fatores tais como preparo da amostra, orientação de partículas etc. Contudo, pode-se observar que os valores experimentais obtidos pela técnica são próximos dos valores teóricos. As amostras H05 e H10 apresentaram uma diferença dos valores experimentais para os teóricos abaixo de 8%. A amostra H15 apresentou uma concentração experimental de  $Al^{+3}$  14,4% inferior ao calculado teoricamente.

Em vista das limitações relacionadas a esse tipo de caracterização e a diferença apresentada pelos valores experimentais dos valores teóricos calculados. Pode-se atribuir que a técnica de combustão possibilitou a manutenção das concentrações de metal dopante empregados na síntese, apresentando pequeno desvio.

#### 4.7 Teor de Carbono (TC)

Todas as amostras de catalisadores foram caracterizadas quanto ao teor de carbono presente. Essa análise relaciona o grau de concentração de carbonização contida num sistema catalítico promovida pelo uso ou reuso do mesmo e/ou carbonização oriunda da queima incompleta de reagentes utilizados durante a síntese. A presente análise foi realizada utilizando as amostras em pó após as

mesmas serem sintetizadas e antes de serem submetidas aos processos catalíticos nos reatores. A Tabela 17 ilustra os dados referentes a análise do teor de carbono presente nas amostras de catalisadores sintetizados por reação de combustão.

Tabela 17 – Teor de carbono das amostras de catalisadores.

<b>Amostra</b>	<b>Teor de carbono (%)</b>
H00	0,32
H05	0,39
H10	0,61
H15	0,74

Os dados revelam que a concentração carbonácea presente em cada amostra de catalisador diferem grandemente à medida em que aumenta-se a concentração de  $Al^{+3}$  presente. A concentração de carbono presente mostram que todas as amostras analisadas apresentaram uma concentração percentual de carbono menor que 1%, tal resultado revela que num contexto geral o processo de síntese empregado (reação por combustão) conseguiu alta eficiência na promoção da queima da mistura de reagentes oxidantes e redutores empregados na síntese.

Esses resultados estão diretamente relacionados com os processos de síntese envolvidos de cada amostra. Conforme revelou a aferição do tempo versus temperatura dos processos de síntese, as reações de combustão se comportaram de maneira distintas, com a amostra H00 apresentando a maior temperatura máxima de combustão e a amostras H15 a menor temperatura máxima de combustão, ficando as amostras denominadas H05 e H10 com temperaturas máximas de combustão num valor intermediário. Assim, as amostras com os maiores valores de temperatura máxima de combustão alcançado, durante a síntese, seguem a mesma ordem da menor para a maior das amostras com maiores concentrações de carbono, em ordem crescente  $H00 < H05 < H10 < H15$ .

Este resultado decorre do fato de que durante o processo de síntese das amostras, após a ignição da mistura reacional e com o desencadeamento da combustão pode ser que os parâmetros adotados (tipo de combustível, fonte externa de calor, reator etc) não favoreçam o processo de combustão havendo assim uma queima incompleta dos reagentes. Dentro desse contexto a presença de traços de reagentes remanescentes oriundos da queima incompleta, encontram-se

impregnados aos aglomerados aos flocos porosos da amostra de maneira carbonizada. Os resultados de Leal (2013) também apresentaram tais aspectos, quando avaliou a síntese do espinélio  $ZnAl_2O_4$  variando o tipo de combustível e o tipo de fonte de aquecimento. O pesquisador concluiu que no geral as amostras sintetizadas pelas combinações de fonte de aquecimento e de combustível que promoveram uma maior geração de energia térmica, foram às amostras com menores percentuais de carbono presente, contrariamente as amostras que durante a síntese desencadearam pouco calor apresentaram concentrações bem maiores de carbono.

#### 4.8 Análise Termogravimétrica (TG)

A Figura 25 ilustra os resultados da análise termogravimétrica das amostras de catalisadores.

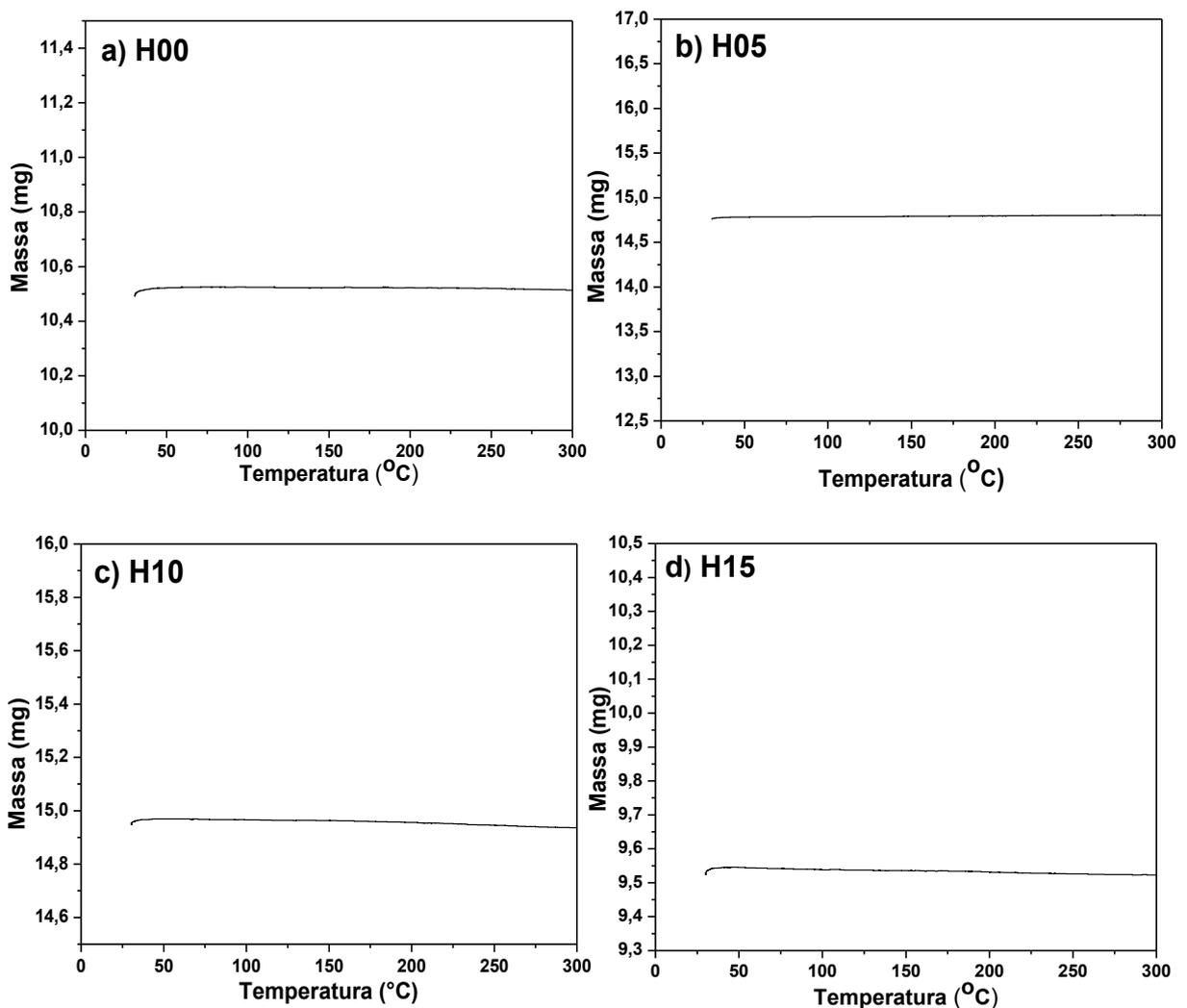


Figura 25 – Curvas de termogravimetria das amostras de catalisadores.

As amostras de catalisadores foram submetidas à análise termogravimétrica, com intuito de avaliar sua estabilidade térmica na faixa de temperatura variando da ambiente (25°C) até 300°C. Essa faixa de temperatura é suficiente para avaliar uma possível instabilidade térmica dos catalisadores durante a ação destes nos processos de produção de biodiesel, em vista da temperatura de operação nos processos adotados ser de no máximo 160°C.

Pode-se observar que num contexto geral todas as amostras apresentaram um perfil termogravimétrico bastante linear e horizontal. Destacam-se, contudo dentro desse contexto, os resultados aferidos das amostras denominadas H00 e H05, as quais não apresentaram quaisquer desvios da linearidade quanto a qualquer perda de massa até a temperatura final aferida (300°C). Demonstrando-se como amostras extremamente estáveis do ponto de vista térmico.

A amostra denominada H10 apresentou um perfil termogravimétrico que se desenvolve de forma linear e bastante estável até a temperatura de 155°C, momento em que se inicia uma leve declinação do perfil termogravimétrico indicando o início de uma perda de massa. Esse declínio do perfil termogravimétrico se prolonga de forma gradativa, porém não intensa, até a temperatura final de aferição. Essa ínfima perda de massa compreendida entre 155°C e 300°C representa 0,018mg da amostra, o equivalente a 0,36% da massa total da amostra. Perda de massa nessa faixa de temperatura pode ser atribuída a água de cristalização (Gabbot, 2008).

Como mostra os dados de combustão da amostra H10, a mesma teve a segunda menor temperatura de queima de reagentes, além de sua queima não uniforme e com pouca chama como mostraram os dados da Tabela 9. Assim, é provável que a perda de massa seja relativa à água de cristalização de uma pequena parte dos nitratos que não participaram de forma efetiva da reação.

A amostra denominada H10 apresentou um perfil termogravimétrico que se desenvolve de forma linear até a temperatura de 76°C, momento em que apresenta uma pequena declinação do perfil indicando uma primeira perda de massa. Com o prosseguimento do aumento de temperatura o perfil termogravimétrico volta a declinar prosseguindo de forma gradativa até a temperatura final de 300°C. A perda de massa total da amostra corresponde a 0,027mg o equivalente a 0,54% da massa total da amostra. A perda inicial de massa por volta dos 76°C é decorrente da umidade presente na amostra. Dentre todas as amostras, a amostra H15 é a mais susceptível a absorção de umidade devido a sua concentração de carbono.

Conforme mostram os dados de teor de carbono (Tabela 17), a amostra contém a maior concentração de carbono dentre todas as amostras sintetizadas. A perda de massa consecutiva corresponde a água de cristalização oriunda de traços de nitratos que não participaram efetivamente da queima.

A amostra H15 apresentou o perfil termogravimétrico distinto dentre todas, foi a amostra que apresentou maior perda de massa. Parte da perda decorrente de água de umidade, parte decorrente da perda de água de cristalização. A presença desses dois vetores de água (água de umidade e água de cristalização) na amostra podem ser atribuídos a um fator em comum: características da combustão da amostra. Conforme os resultados de combustão pode-se observar que a amostra apresentou a menor temperatura de combustão, foi a reação menos exotérmica, além de ser a reação mais rápida com queima não uniforme de seus reagentes. Dentro desse contexto, a queima dos reagentes foi incompleta acarretando em concentrações maiores de carbono e presença de nitratos remanescentes.

Contudo, os perfis termogravimétricos dos catalisadores mostraram-se termicamente estáveis, não apresentam picos exotérmicos devido a mudanças de fase nem perdas de massa devida á degradação de constituinte dos catalisadores.

#### **4.9 Medidas Magnéticas (MM)**

Na Figura 26 encontram-se os dados que relacionam a dependência da magnetização “M” em função do campo magnético aplicado “H” para as amostras resultantes da síntese por reação de combustão. Por meio das curvas foi possível determinar os valores de parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo ( $H_c$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ). As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese ( $M \times H$ ).

Observando as curvas de histerese magnéticas das amostras de catalisadores podemos observar comportamentos distintos dos catalisadores entre si, todavia de uma forma geral, por todas as amostras apresentarem moderados valores de magnetização remanente ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ), configurando-se como materiais com características magnéticas intermediárias entre materiais magnéticos duros e moles. Pois os parâmetros de coercividade apresentados pelas amostras não são próprios de materiais magnéticos duros nem moles. Como relatado por

Vieira (2013) materiais que apresentam valores de coercividade maiores que 104 A/m (1.256,64 Oe) são considerados materiais magnéticos duros e os que apresentam valores de coercividade menores que 500 A/m (6,28 Oe) são considerados materiais magnéticos moles.

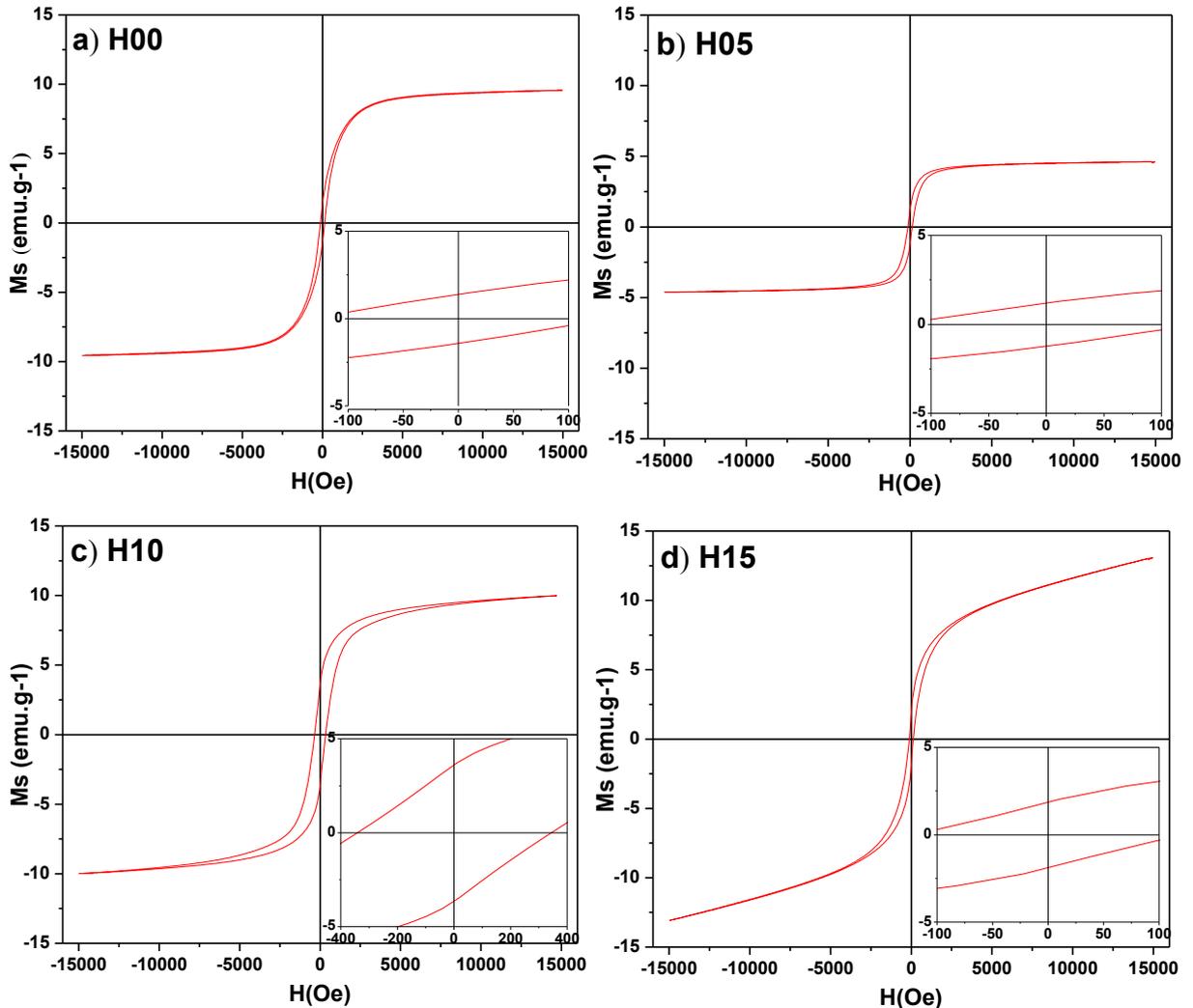


Figura 26 – Curvas de histerese magnéticas (M x H) das amostras de catalisadores.

A Tabela 18 contém os dados dos parâmetros magnéticos (magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo e perdas por histerese) calculados a partir da curva de histerese das amostras de catalisadores resultantes da síntese por reação de combustão.

Tabela 18 – Parâmetros de histerese magnéticas das amostras de catalisadores.

<b>Amostras</b>	<b>Ms (emu.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Mr (emu.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Hc (KOe)</b>	<b>Wb (emu.g<sup>-1</sup>x KOe)</b>
H00	9,55	1,4	0,135	518
H05	4,58	1,2	0,133	257
H10	10	3,6	0,343	524
H15	13	1,8	0,125	609

Mediante dos dados de histerese magnéticas das amostras descritos na Tabela 18 pode-se observar que a magnetização de saturação variou bastante, sendo a amostra H05 apresentando o menor valor e a amostra H15 o maior valor de magnetização de saturação, uma variação de cerca de 183% de uma para outra. No tangente ao parâmetro coercividade (Hc) a amostra denominada H15 apresentou o menor valor, contrariamente a amostra denominada H10 apresentou o maior valor de coercividade, uma variação de cerca de 174% de uma para a outra. As amostras apresentaram uma coercividade num valor médio de 0,184 KOe.

Analisando os dados referente às características magnéticas das amostras observa-se uma variação nos valores desses parâmetros entre as amostras, variação esta bastante acentuada em alguns casos. Esse comportamento magnético acentuadamente distinto deriva primariamente das características de síntese das amostras. Uma vez que as características de síntese adotadas não possibilitaram a obtenção das fases cristalinas teóricas propostas inicialmente, como pode-se observar nos espectros de difração de raios-X das amostras.

Decorrente deste fato, a presença de fases cristalinas distintas das teóricas propostas, associadas a fases cristalinas secundárias presentes em cada amostra, possibilita a cada amostra um comportamento magnético próprio e distintos entre si. Logo, um dado material pode apresentar uma característica magnética atípica se em sua constituição, além de sua fase majoritária, estiverem presentes fases cristalinas secundárias. Tadic *et al.*,(2014) em seus estudos mostraram que a hematita nanoparticulada obtida pela síntese hidrotérmica apresenta uma característica superparamagnética com magnetização de saturação de 3,8 emu/g, todavia um material composto por esta mesma fase cristalina hematita associada a uma fase cristalina de magnetita apresenta características ferromagnéticas com magnetização de saturação no valor de 38 emu/g cerca de dez vezes maior (Wang *et al.*, 2015).

Assim, nos resultados obtidos pela caracterização magnética das amostras de catalisadores devemos atentar a interação promovida entre as fases cristalinas presentes em cada amostra, bem como ao controle da cristalinidade e da superfície das partículas das amostras, fator que também influencia nas propriedades de magnetização das partículas (Tadic *et al.*, 2014).

Contudo, nota-se pelos resultados que todas as amostras apresentaram uma característica magnética. Dentre estas, destaca-se a amostra denominada H10 como a que apresentou comportamento fortemente magnético.

## 4.10 Caracterização do Teor de Biodiesel

### 4.10.1 Cromatografia (CG)

A Figura 27 ilustra os resultados de conversão em biodiesel obtidos pelo uso dos catalisadores no processo de transesterificação do óleo de soja em biodiesel, com reações conduzidas com variação da razão molar óleo/metanol e temperatura constante de 160 °C. As reações de transesterificação foram realizadas em quatro séries. A primeira série de bateladas usando uma razão molar óleo/metanol de 1:6, a segunda série usando 1:10, a terceira série usando 1:15 e a quarta série de reações utilizando uma razão de 1:20. Reações realizadas em triplicata.

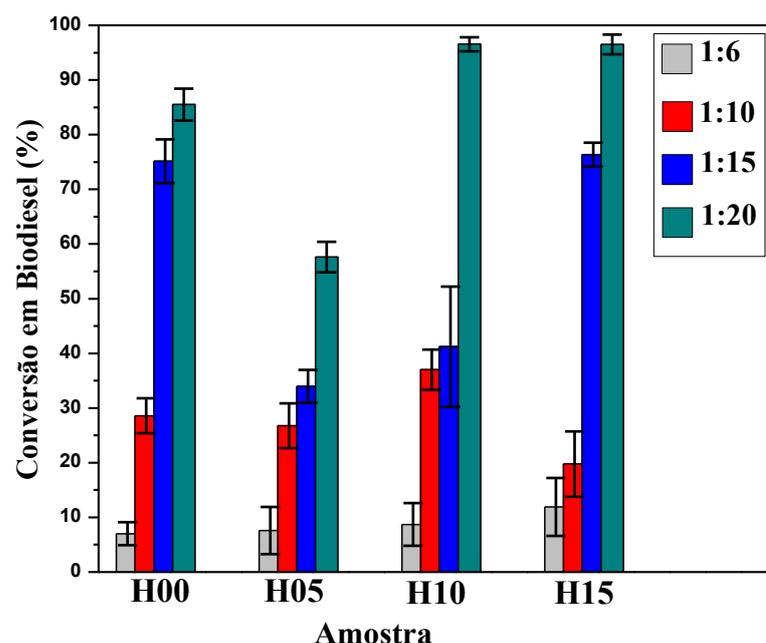


Figura 27 – Conversão em biodiesel das amostras no processo de transesterificação.

Pode-se observar que num contexto geral à medida em que aumenta-se a proporção molar óleo/metanol no processo de transesterificação aumentam o potencial de conversão em biodiesel. Resultado esperado em vista de que aumentando esta razão molar óleo/metanol deslocar a reação para aumento na formação dos produtos. As amostras apresentaram conversões significantes apenas quando as reações de transesterificação foram realizadas em razões molares óleo/metanol de 1:15 e 1:20. Quando as reações foram realizadas na razão molar mais baixa da série (1:6 – óleo/metanol) as conversões alcançadas pelos catalisadores foram extremamente baixas com valores próximos de 10% de biodiesel. Vale salientar que esta razão molar de 1:6 é apenas o dobro da razão molar estequiométrica necessária para a reação ocorrer (1:3 – óleo/metanol), ou seja, muito baixa.

A elevação da razão molar óleo/metanol de 1:6 para o patamar de 1:10 proporcionou uma maior efetividade nos resultados, no qual a conversão alcançada pelos catalisadores foi muito maior. O resultado mais significativo com essa elevação da razão molar foi alcançado pela amostra H10 que aumentou de 8,7% para 36,9% em biodiesel, um aumento no potencial catalítico de mais de 400%. O resultado menos significativo dentre todos foi alcançado pela amostra H15 que aumentou de 11,9% para 19,6% em biodiesel, um aumento no potencial catalítico de cerca de 64%.

Com a elevação da razão molar de óleo/metanol de 1:10 para o patamar de 1:15 proporcionou uma elevação nas conversões alcançadas pelas amostras. Os resultados mais significantes com essa elevação da razão molar foram os obtidos pelas amostras H15 e H00, a amostra H15 aumentou de 19,6% para 76% a conversão e a amostra H00 aumentou de 28% para 75%, aumentos de cerca de 280% e 160% respectivamente. O resultado menos significativo dentre todos foi alcançado pela amostra H10 a qual teve um aumento de 36,9 % para 41% em biodiesel, um aumento percentual de cerca de 11%. Em vista dos resultados apresentados por essa mesma amostra nas demais razões molares podemos ressaltar que este comportamento foi atípico no presente patamar. Vale ressaltar ainda que a variação dos resultados em torno da média foi o mais alto dentro todas as amostras.

Prosseguindo com o aumento da razão molar de óleo/metanol de 1:15 para o patamar de 1:20 nos processos de transesterificação, a tendência de aumento nas

conversões alcançadas pelas amostras se manteve. Podemos destacar aqui o resultado apresentado pela amostra H10 que aumentou de 41% para 96% um aumento de cerca de 135% no potencial catalítico da amostra. Curiosamente esta mesma amostra H10 apresentou o menor aumento de conversão na transição do patamar de 1:10 para 1:15 razões expostas acima.

Com cada reação de transesterificação realizada em triplicata é possível avaliar a média das conversões e a variação dos resultados em torno da média. A variação dos resultados das conversões em cada razão molar está exposto em cada resultado através do seu respectivo desvio padrão. Nota-se que a maior homogeneidade dos resultados de conversão foram obtidos pelas amostras H10 e H15 quando operando em reações com razões molares elevadas (1:15 e 1:20).

Contrariamente, as reações conduzidas em razões molares mais baixas apresentaram maior desvio padrão comportando-se como resultados mais heterogêneos. Os resultados apresentados pelas amostras H10 e H15 operando na razão molar de 1:20 são bastante promissores, além de satisfazerem as legislações nacional e europeia no tocante a concentração de ésteres foram resultados alcançados em apenas 1 hora de reação.

Catalisadores magnéticos com características similares a do presente trabalho tem demonstrado grande potencial na transesterificação do óleo nanoferritas de níquel e zinco foram utilizadas em processos com condições similares ao presente trabalho onde alcançaram conversões de até 85% (Dantas *et al.*, 2017).

Resultados expressivos em conversão, acima dos 90%, são reportados pela literatura com catalisadores híbridos à base de cálcio operando na mesma razão molar do presente estudo, todavia com o dobro de tempo, 2 horas, para alcançar resultado semelhante ao da presente pesquisa (Lani *et al.*, 2016).

No tocante ao resultado mais baixo nas conversões, em todas as séries de bateladas, apresentado pelo catalisador H05, pode ser um reflexo da característica estrutural, associada a características morfológicas da amostra. Todas as amostras apresentam uma fase cristalina secundária em grandes concentrações, a amostra H05 contrariamente apresenta a menor concentração de fase cristalina secundária.

Quanto as características morfológicas, vale ainda salienta que todas as amostras apresentam uma área superficial de aproximadamente  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ , a amostra H05 apresenta uma área cerca de 48% menor. Assim, a característica estrutural

associada às características morfológicas da amostra H05 podem ser responsáveis pelo baixo desempenho da amostra no processo de transesterificação.

Dentre todas as amostras, os resultados alcançados pelo uso das amostras H10 e H15 merecem destaques na presente discussão. As citadas amostras apresentam as maiores conversões em biodiesel quando utilizadas em reações com razões molares de 1:15 e 1:20 óleo/metanol. As amostras H10 e H15 apresentaram conversão de 96% em média, ambas quando utilizadas em reações de transesterificação com razão molar de 1:20 óleo/metanol. Assim, as amostras H10 e H15 apresentaram um ótimo desempenho, com grande potencial para aplicações em escala industrial, uma vez que atendem as especificações técnicas de padrões de qualidade no tocante a concentração mínima de ésteres metílicos.

O padrão de qualidade do Biodiesel no Brasil é estabelecido pela legislação vigente dada pela Resolução ANP N° 45/2014 (Anp, 2017), na União Europeia o padrão de qualidade do biodiesel é estabelecido pela norma EN 14214, ambas as normas fixam valores de concentração máximos e mínimos de diversas espécies presentes no biodiesel produzido. O teor de éster mínimo fixado tanto pelo padrão brasileiro quanto pelo padrão europeu é de 96,5% de éster presente no biodiesel.

Considerando que as conversões em éster (biodiesel) alcançadas estão em conformidade com as legislações vigentes e considerando ainda que o excesso de álcool utilizado para promover essas conversões pode ser recuperando por meio de uma operação unitária como a destilação, a utilização das amostras H10 e H15 despontam como amostras com grande potencial para aplicações industriais de produção de biodiesel.

A Figura 28 ilustra os resultados de conversão em biodiesel obtidos pelo uso dos catalisadores no processo de interesterificação do óleo de soja em biodiesel, com reações conduzidas com variação da razão molar óleo/acetato de metila e temperatura constante de 160°C. As reações de interesterificação foram realizadas em três séries. A primeira série de bateladas de reações usando uma razão molar óleo/acetato de metila de 1:10, a segunda série usando 1:15, e a terceira série usando 1:20.

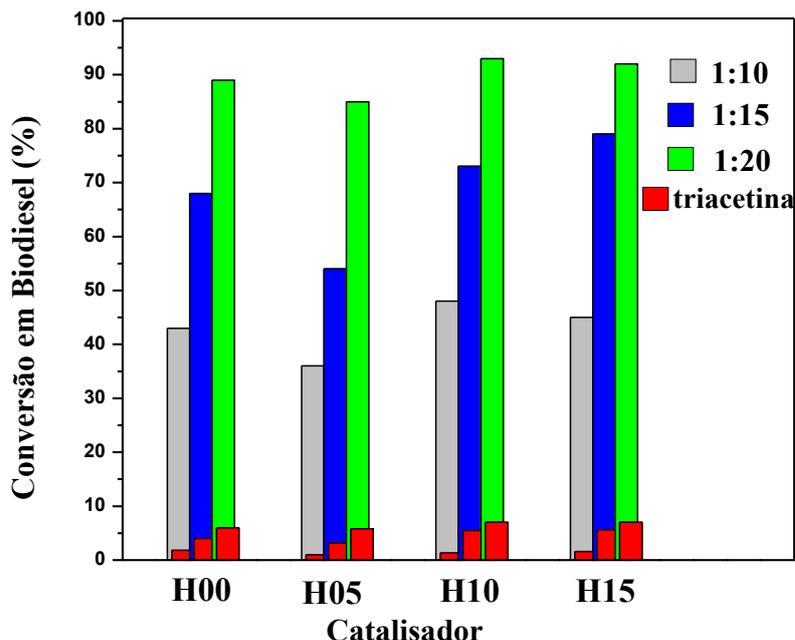


Figura 28 – Conversão em biodiesel das amostras no processo de interesterificação.

Pode-se observar que o aumento da razão molar nas reações acarretou em aumento das conversões alcançadas, fenômeno ocorrido também nas reações de transesterificação discutidas acima. Na primeira série de bateladas, as conversões em biodiesel ficaram um pouco acima dos 40%, apenas a amostra H05 apresentou conversão inferior, cerca de 36%. Nessa primeira série de bateladas a amostra H10 se destaca como a mais efetiva dentre todas, porém resultados muito próximos. Nessa primeira série de bateladas a conversão máxima de triacetina alcançada foi de 1,8% pela amostra H10.

Elevando a razão molar de 1:10 para 1:15 óleo/ acetato de metila promoveu uma elevação nos resultados catalíticos apresentados pelas amostras. Nessa série de bateladas os resultados mais expressivos foram os apresentados pelas amostras H10 e H15 que apresentaram conversões de 73% e 79%, respectivamente. A amostra H00 aumentou 25 pontos percentuais alcançando a conversão de 68%, a amostra H05 aumentou 18 pontos percentuais chegando à conversão de 54%. O teor de triacetina alcançado variou de um mínimo de 3,2% apresentado pela amostra H05 para um máximo de 5,6% apresentado pela amostra H10.

Prosseguindo com as reações de interesterificação, elevou-se a razão molar do patamar de 1:15 para o patamar de 1:20 óleo/acetato de metila. Essa elevação promoveu os melhores resultados de conversão apresentados por todas as

amostras. Os resultados mais relevantes foram apresentados pelas amostras H10 e H15 que apresentaram conversões de 93% e 92%, respectivamente. A amostra H00 apresentou um aumento de 21 pontos percentuais alcançando conversão de 89%, a amostra H05 apresentou um aumento de 31 pontos percentuais atingindo a conversão de 85%. Nessa série de bateladas o teor de triacetina convertido variou entre 5,8% resultado apresentado pela amostra H05 até o valor de 7 % apresentado pelas amostras H10 e H15.

Destaca-se aqui que esse resultado foi superior a resultados obtidos nas mesmas condições nas reações de transesterificação, contudo não foi possível realizar reações em triplicata para efeito de comparação das médias das conversões alcançadas nos dois processos.

Podemos observar que os resultados alcançados no processo de interesterificação foram discretamente superiores aos alcançados no processo de transesterificação, se considerarmos o total das amostras e todas as razões molares. Possivelmente possa ser atribuído ao fato da melhor miscibilidade do acetato com o óleo, em vista da semelhança da natureza química dos mesmos. Vale destacar ainda que no processo de interesterificação obtém-se um biodiesel isento de glicerina, o que não ocorre com a transesterificação demandando assim uma operação subsequente à reação de obtenção para a separação da glicerina. Com a interesterificação o processo é otimizado, ganhando-se tempo e minimizando custos operacionais quanto a etapas de separação posteriores a obtenção do biodiesel.

Através do processo de interesterificação, além de uma reação isenta de produção de glicerina, como frisado acima, destaca-se ainda a coprodução de triacetina durante a reação de obtenção de biodiesel. A triacetina tem um amplo papel na indústria sendo utilizada como plastificante, gelatinizante, bem como aditivo em combustíveis, inclusive em biodiesel (Medeiros, 2016). Pesquisas revelam que a adição de triacetina ao biodiesel não tem nenhum efeito negativo para suas propriedades, inclusive estudos revelam que uma adição de até 10% em peso de triacetina não alteram seus parâmetros ao ponto de deixar o biodiesel fora do estabelecido pela norma europeia (Sustere *et al.*, 2016). Na presente pesquisa um máximo de 7% de triacetina foi produzido quando as reações foram conduzidas a razão molar mais alta (1:20 óleo/acetato de metila).

O resultado apresentado pelas amostras H10 e H15 foram superiores a resultados alcançados por catalisadores homogêneos. Pesquisadores reportam o

uso do metóxido de sódio na interesterificação do óleo onde alcançaram cerca de 70% de conversão, usando mesmo tempo de reação e razão molar próxima do presente estudo com diferencial apenas da temperatura, cerca de 55°C (Sustere *et al.*, 2016).

#### 4.10.2 Índice de Acidez

A Figura 29 ilustra os resultados de conversão em biodiesel obtidos pelo uso dos catalisadores no processo de esterificação do ácido oleico em biodiesel, com reações conduzidas com variação da razão molar óleo/metanol e temperatura constante de 75 °C. As reações de esterificação do ácido oleico foram realizadas em quatro séries de bateladas. A primeira série de bateladas com cada amostra foi utilizada na reação de esterificação com razão molar de 1:4 ácido oleico/metanol, a segunda série de bateladas cada amostra foi utilizada na reação de esterificação com razão molar de 1:8 ácido oleico/metanol, a terceira série de bateladas com cada amostra na reação de esterificação com razão molar de 1:10 e a quarta série de bateladas de 1:12 ácido oleico/metanol.

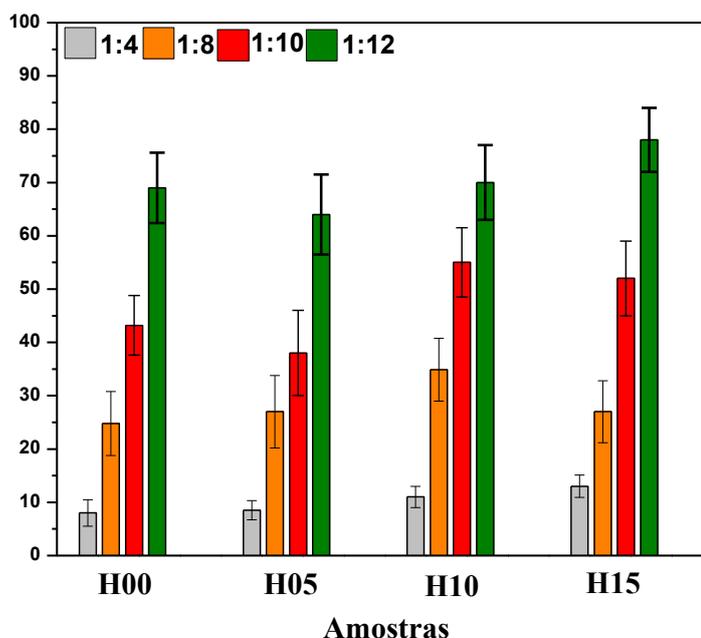


Figura 29 – Conversão em biodiesel das amostras no processo de esterificação.

Podemos observar que a tendência do aumento da conversão em biodiesel promovido pelo aumento da razão molar, comportamento observado nos processos de transesterificação e interesterificação, manteve-se também nos processos de esterificação do ácido oleico. Devido ao supramencionado fator do excesso de reagente (álcool) utilizado para promover o deslocamento da reação para o lado dos produtos (ésteres metílicos). Nas reações de esterificação da primeira série de bateladas (razão molar de 1:4) o melhor resultado foi alcançado pela amostra H15 que converteu em média 13% as demais apresentaram conversão com valores próximos de 10%, considerando o desvio padrão apresentado em torno de 2,5% podemos considerar que cada reação da triplicata apresentou resultado muito próximo à igualdade.

Elevando-se a razão molar de 1:4 para o patamar de 1:8 ácido oleico/metanol observamos uma elevação de mais de 100% nos resultados. A amostra H10 foi a mais efetiva e apresentou conversão de 34,9%, seguida da amostra H15 que apresentou o segundo melhor resultado 27%. Nesse contexto, porém, o desvio padrão revelou-se elevado variando de 5,9% nas reações da amostra H10 até 6,8% nas reações da amostra H05, ou seja a reprodutibilidade das reações de cada amostra não apresentou uma homogeneidade nos resultados de conversão.

Prosseguindo com as reações de esterificação do ácido oleico, a razão molar foi elevada ao patamar de 1:10 ácido oleico/metanol. Esse fato possibilitou um melhor desempenho por parte das amostras, a amostra H10 aumentou em 20,1 pontos percentuais alcançando a conversão de 55% em biodiesel, a maior conversão seguida da amostra H15 que aumentou em 25 pontos percentuais atingindo a conversão de 52% em biodiesel. Na presente série de bateladas os resultados de conversões foram mais heterogêneos apresentando um alto valor do desvio padrão da média das conversões.

Nas reações realizadas na razão molar de maior patamar (1:12) as amostras de catalisadores apresentaram seu melhor desempenho. Destacando-se a amostra H15 que aumentou em 26 pontos percentuais alcançando a conversão de 78% em biodiesel e a amostra H10 que aumentou em 15 pontos percentuais sua conversão alcançando 70% em biodiesel. Nesta série de reações foi observado também uma variação grande dos resultados em torno da média aferida em torno de 7%.

Mediante observação do gráfico de dados da conversão no processo de esterificação do ácido oleico podemos observar que de um modo geral houve uma grande variação dos resultados em torno da média. Essa característica pode ser atribuída a questões relacionada ao procedimento de aferição da conversão, como citado nos métodos a conversão é aferida de forma indireta pela redução da acidez da amostra de ácido oleico. Contudo, não foi realizada nenhuma operação para considerar qualquer acidez devido ao catalisador, logo é possível que a variação da acidez das amostras tenham sido afetadas, ainda que de maneira discreta, não só pela conversão mas também pela contribuição do catalisador. Isso explicaria de forma satisfatória a variação do desvio padrão nessas reações.

Porém, o resultado de conversão de 78% alcançados pela amostra H15 é próximo da conversão alcançada por Chen *et al.*, (2015b) quando avaliaram o desempenho catalítico da peneira molecular SBA-15. Os autores conseguiram rendimento de 83% em biodiesel, valor próximo do alcançado no presente trabalho, mas utilizaram uma razão molar de 1:20 e um tempo de 8 horas, tempo e razão mola bem superiores aos adotados na presente pesquisa.

Fu *et al.* (2015) alcançaram conversões de 96% na esterificação do ácido oleico usando resina de troca iônica, este resultado foi alcançado utilizando razão molar de 1:15 a 100 °C durante 3 horas. Estes parâmetros razão molar, tempo e temperatura são bem superiores aos adotados no presente trabalho.

Assim, tomando como comparativos a aplicação dessas outras espécies de catalisadores heterogêneos, as conversões em biodiesel alcançadas por estes e os parâmetros de reação adotados. Pode-se constatar o potencial promissor dos catalisadores desenvolvidos na presente pesquisa quando submetidos ao processo de esterificação do ácido oleico.

## 5 CONCLUSÕES

As reações apresentaram um perfil energético dependente da quantidade de metal dopante inserido no sistema. Essa hipótese é congruente com os perfis de temperatura aferidos durante o acompanhamento da síntese das amostras.

O processo de dopagem do  $\text{Al}^{+3}$  por reação de combustão promoveu no meio reacional a redução de parte do  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , possibilitando a formação de fases cristalinas de  $\text{Fe}^{+2}$  ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ). Fato possivelmente atribuído às características da atmosfera gerada pelo gás desprendido.

A produção de um suporte altamente catalítico, nanoestruturado, fortemente magnético composto por fases cristalinas formadas por  $\text{Fe}^{+2}$  pela redução do  $\text{Fe}^{+3}$ , foi conseguido com sucesso. Sem o emprego de qualquer reagente contendo  $\text{Fe}^{+3}$ .

A concentração de 1,5 moles de alumínio implicou no surgimento de uma fase cristalina de óxido de alumínio, devido à concentração utilizada ultrapassar o limite de solubilidade do  $\text{Al}^{+3}$  com  $\text{Fe}^{+3}$ .

A razão molar de 1:20 na transesterificação possibilitou a obtenção de biodiesel com característica industrial no tocante ao teor de ésteres (96,5% de ésteres metílicos) para as amostras H10 e H15. A razão molar de 1:12 na esterificação possibilitou obtenção de biodiesel altamente concentrado próximo ao teor previsto na legislação vigente. Na razão molar de 1:20 a conversão foi 92% com um teor de triacetina de 7%, no processo de interesterificação.

As amostras contendo grandes concentrações do aluminato de ferro (amostras H10 e H15) alcançaram conversões satisfatórias nos três processos de produção de biodiesel adotados. O processo de interesterificação foi melhor em vista de ser um processo isento de formação de glicerina e que possibilita elevadas conversões em biodiesel.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar as reações de combustão utilizando os mesmo reagentes com mudança de atmosfera e controle de vazão do gás e estudar seus impactos na estrutura e morfologia das amostras e com isso suas consequência direta na alteração do potencial catalítico das mesmas;
- Realizar as reações de combustão coma variação de combustível e variação da razão estequiométrica dos nitratos e combustível e avaliar sua interferência nas características estruturais, morfológicas, magnéticas e catalíticas das amostras;
- Realizar as reações de interesterificação com outros ésteres alquílicos e outras espécies oleaginosas, em especial as nativas da região nordeste;
- Realizar processos de impregnação com metais ativos afim de aumentar o potencial catalíticos das amostras da presente pesquisa com vistas a utilizá-las em parâmetros reacionais próximos da catálise homogênea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574–588, 2015.

AGHABARARI, B.; DOROSTKAR, N. Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1468–1473, 2014.

AHMED, M. A; ALI, S.M; EL-DEK, S.I; GALAL, A. Magnetite – hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Materials Science & Engineering B**, v. 178, n. 10, p. 744–751, 2013.

ALAM, F.; MOBIN, S.; CHOWDHURY, H. Third generation biofuel from Algae. **Procedia Engineering**, v. 105, n. Icte 2014, p. 763–768, 2015.

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

ALBRECHT, A; J.; P. **Comportamento da soja RR em distintos ambientes de produção , submetida a diferentes manejos , formulações e doses de glyphosate**. [s.l: s.n.], 2014.

ANDREOLI, S.; DEORSOLA, F. A.; PIRONE, R. MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts synthesized by solution combustion synthesis for the low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR. **Catalysis Today**, v. 253, p. 199–206, 2015.

ANG, G.T; OOI, S.N; TAN, K. T; LEE, K. T; MOHAMED, A. R. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel production via supercritical reaction. **Energy Conversion and Management**, v. 99, p. 242–251, 2015.

ANVISA. Agência Naciona de Vigilância Sanitária. 2017. <Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/>>.

AOCS. Official Method Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2017. <Disponível em <http://www.anp.gov.br>>.

ARBELÁEZ, O; REINA, T. R; IVANOVA, S; BUSTAMANTE, F; VILLA, A. L; CENTENO, M. A; ODRIOZOL, J. A. Mono and bimetallic Cu-Ni structured catalysts for the water gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 1–9, 2015.

ARELARO, A. D. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ferritas**. 2008. Dissertação ( Mestrado em Ciências). Instituto de Física. Universidade de São Paulo - USP, São Paulo - São Paulo.

ASHRAFUL, A. M; MASJUKI, H. H; KALAM, M. A; RIZWANUL FATTAH, I. M; IMTENAN, S; SHAHIR, S. A; MOBARAK, H. M. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202–228, 2014.

AZÁROFF, L. V. **Elements of X-ray Crystallography**, McGraw-Hill Book Company, 1968.

BAYATA, F.; SARUHAN-BRINGS, B.; ÜRGEN, M. Hydrogen Gas Sensing Properties of Nanoporous Al-Doped Titania. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 109–118, 2014.

BIODIESELBR. Biodiesel Br. 2017. <Disponível em <https://www.biodieselbr.com/>>.

BORGES, K. A; SQUISSATO, A. L; SANTOS, D. Q; NETO, W. B; BATISTA, A. C. F; SILVA, T. A; VIEIRA, A. T; OLIVEIRA, M. F; HERNÁNDEZ-TERRONES, M. G. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. **Energy**, v. 67, p. 569–574, 2014.

BP. BP Statistical Review of World Energy June 2015. 2017. <Disponível em <http://www.bp.com>>.

CALLISTER Jr, W. D. - **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**, Editora LTC. 2007.

CAO, Z; QIN, M; JIA, B; GU, Y; CHEN, P; VOLINSKY, A. A; QU, X. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis. **Ceramics International**, v. 41, p. 2806–2812, 2015.

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

CHEN, B; RAON, G; WANG, S; LAN, Y; PAN, L; ZHANG, X. Facile synthesis and characterization of  $Mn_3O_4$  nanoparticles by auto-combustion method. **Materials Letters**, v. 154, p. 160–162, 2015a.

CHEN, S-Y; LAO-UBOL, S; MOCHIZUKI, T; ABE, Y; TOB, M; YOSHIMUR, Y. Transformation of non-edible vegetable oils into biodiesel fuels catalyzed by unconventional sulfonic acid-functionalized SBA-15. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 28–39, 2014.

CHEN, Y; CAO, Y; SUO, Y; ZHENG, G-P; X-X; ZHENG, X-C. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15 : Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 186–192, 2015b.

CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v. 119, p. 497–520, 2014.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. 2017. <Disponível em <http://www.conab.gov.br/>>.

CORDEIRO, G. L. **Estudo da síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol**. 2015. Mestrado (Ciência na área da tecnologia nuclear-materiais). Instituto de pesquisas energéticas nucleares- IPEN, São Paulo, SP.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. **Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais**. Brasil. Revista de Propriedade Industrial – RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

CÓTICA, L. F. **Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$**

**submetido à moagem de alta energia.** 2005. 188f. Tese (Doutorado em Física). Curso Associado de Doutorado em Física. Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá, Paraná.

CUONG, N. D; HOA, N. D; THOA, T. T; KHIEU, D. Q; QUANG, D. T; QUANG, V. V; HIEU, N. V. Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylolation of benzene and aromatic compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 582, p. 83–87, 2014.

DAMME, S. VAN; BRAM, S.; CONTINO, F. Comparison of biodiesel production scenarios with coproduction of triacetin according to energy and GHG emissions. v. 61, n. 0, p. 1852–1859, 2014.

DANTAS, J; LEAL, E; MAPOSSA, A. B; CORNEJO, D. R; COSTA, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463–471, 2017.

DAREZERESHKI, E. One-step synthesis of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 642–645, 2011.

DONG, C; XIAO, X; CHEN, G; GUAN, H; WANG, Y. Applied Surface Science Morphology control of porous CuO by surfactant using combustion method. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 844–848, 2015.

DUTTA, K.; DAVEREY, A.; LIN, J. Evolution retrospective for alternative fuels : First to fourth generation. **Renewable Energy**, v. 69, p. 114–122, 2014.

EN. European Standards. 2017. <Disponível em <http://www.en-standard.eu/csn-en-14103>>.

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 298–304, 2014.

FIGUEIREDO, I. L. E; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

FILHO, A. C. G; SIMÕES, A. N; NEIVA, GAMA, L; OLIVEIRA, J. B. L. Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do sistema  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  obtido por reação de combustão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7.1 ,p.39 – 42, 2012.

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

GABBOT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. [s.l: s.n.] 2008.

GALIA, A; CENTINEO, A; SARACCO, G; SCHIAVO, B; SCIALDONE, O. Interesterification of rapeseed oil catalyzed by tin octoate. **Biomass and Bioenergy**, v. 67, n. 0, p. 193–200, 2014.

GAO, M; ZHANG, D; PU, X; DING, K; LI, H; ZHANG, T; MA, H. Combustion synthesis of Bi/BiOCl composites with enhanced electron – hole separation and excellent visible light photocatalytic properties. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 288–294, 2015.

GHORBANI, A; RAHIMPOUR, H. R; GHASEMI, Y; ZOUGHI, S; RAHIMPOUR, M. R.A Review of Carbon Capture and Sequestration in Iran : Microalgal Bio fi xation Potential in Iran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 73–100, 2014.

GIMENES, R; BALDISSERA, M. R; DA SILVA, M. R. A; DA SILVEIRA, C. A; SOARES, D. A. W; PERAZOLLI, L. A; DA SILVA, M. R; ZAGHETE, M. A. Structural and magnetic characterization of  $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$  ( $x = 0,2; 0,35; 0,65; 0,8; 1,0$ ). **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 741–746, 2012.

HJIRI, M; EL MIR, L; LEONARDI, S. G; PISTONE, A; MAVILIA, L; NERI, G. Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 196, p. 413–420, 2014.

HUANG, Y; WANG, S; TSAI, A; KAMEOKA, S. Catalysts prepared from copper e nickel ferrites for the steam reforming of methanol. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 138–145, 2015.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2017. <Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/>>.

IEA - International Energy Agency. **CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion highlights**, (2016 edition). 2016. Disponível em <<http://www.iea.org>>.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters , kinetics and mechanism of oleic acid esterifi cation with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 134–139, 2014.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v.66, p.1739, 1994.

JAIN, S. R; ADIGA, K. C; PAI VERNEKER, V. R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. **Combustion and flame**, v.40, p.71-79, 1981.

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 272–277, 2014.

JIANG, Y; XING, Z; WANG, X; HUANG, S; WANG, X; LIU, Q. Activity and characterization of a Ce–W–Ti oxide catalyst prepared by a single step sol–gel method for selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>. **Fuel**, v. 151, p. 124–129, 2015.

JIMÉNEZ-MORALES, I; MORENO-RECIO, M; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J; MAIRELES-TORRES, P; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose using aluminium doped MCM-41 silica as acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 70–76, 2015.

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/SO<sup>-2</sup><sub>4</sub> as solid catalyst for the esterifi cation of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 81, 2015.

KRIVOSHAPKIN, P. V; MIKHAYLOV, V. I; KRIVOSHAPKINA, E. F; ZAIKOVSKII, V. I; MELGUNOV, M. S; STALUGIN, V. V. Mesoporous Fe–alumina films prepared via sol–gel route. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 204, p. 276–281, 2015.

KUMAR, A; CROSS, A; MANUKYAN, K; BHOSALE, R. R; VAN DEN BROEKE, L. J. P; MILLER, J. T; MUKASYAN, A. S; WOLF, E. E. Combustion synthesis of copper-nickel catalysts for hydrogen production from ethanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 46–54, 2015.

LANI, N. S; NGADI, N; YAHYA, N. Y; RAHMAN, R. A. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 146, p. 1–9, 2016.

LEAL, E. **Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do  $ZnAl_2O_4$  e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação.** 2013. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, Paraíba.

LEOFANTI, G. et al. Surface area and pore texture of catalysts. v. 41, p. 207–219, 1998.

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

LEVEC, J; LIKOZAR, B; Transesterification of canola , palm , peanut , soybean and sunflower oil with methanol , ethanol , isopropanol , butanol and tert -butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium , reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composit. **Applied Energy**, v. 123, p. 108–120, 2014.

LI, L; QUAN, K; XU, J; LIU, F; LIU, S; YU, S; XIE, C; GE, X. Preparation of basic mesoporous molecular sieves  $K_2O/Mg$ -MCM-41 and its catalytic performance on the cracking of soybean oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 313–317, 2014.

LIKOZAR, B.; LEVEC, J. Effect of process conditions on equilibrium , reaction

kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 30–41, 2014.

LIU, R.; WANG, C. A. Synthesis of aluminum-doped mesoporous zirconia with improved thermal stability. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 1–6, 2014b.

LIU, W; YIN, P; ZHANG, J; TANG, Q; QU, R. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 82, p. 83–91, 2014a.

MANCILLAS, R. G; LÓPEZ, J. F. J; NAVARRO, L. A. A; HERNÁNDEZ, B. R. R; PEÑA, A. G. Zonificación edafoclimática para el cultivo de *Jatropha curcas* L., en Tabasco, México. **Investigaciones Geográficas**, v. 0, n. 86, p. 25–37, 2015.

MEDEIROS, A. M. **Interesterificação do óleo de algodão com acetato de metila assistida por ultrassom**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal- Rio Grande do Norte.

MEIRESLES, B. A; PINTO, S. C; PEREIRA, V. L. P; LEITÃO, G. G. L. Separation of acetins by counter-current chromatography, **Journal of Separation Science**, v.34,p. 971–97, 2011.

MME. Ministério de Minas e Energia. 2017. <Disponível em <http://www.mme.gov.br/>>.

NANDIWALE, K. Y.; C, G. G.; BOKADE, V. V. Phosphonated USY , a promising catalyst for the development of environmentally benign biodiesel ( methyl acetate ) process. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 3, p. 285–290, 2015.

NOROUZBEIGI, R.; MAJDABADI, S. J. Modified combustion synthesis of Nano-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Optimization using Taguchi experimental design. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 384, p. 289–295, 2015.

OLIVEIRA, H. S; ALMEIDA, L. D; FREITAS, V. A. A; MOURA, F. C. C; SOUZA, P. P; OLIVEIRA, L. C. A. Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water. **Catalysis Today**, v. 240, p. 176–181, 2015.

PARK, S; KIM, H. J; LEE, C. W; SONG, H. J; SHIN, S. S; SEO, S. W; PARK, H. K; LEE, S; KIM, D; HONG, K. S. Sn self-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanobranch arrays supported on a transparent, conductive SnO<sub>2</sub> trunk to improve photoelectrochemical water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 29, p. 16459–16467, 2014.

PASUPULETY, N.; REMPEL, G. L.; NG, F. T. T. Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 77–85, 2015.

PICASSO, G; KOU, M. R. S; VARGASMACHUCA, O; ROJAS, J; ZAVALA, C; LOPEZ, A; IRUSTA, S. Sensors based on porous Pd-doped hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for LPG detection. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 185, p. 79–85, 2014.

POONJARERNSILP, C.; SANO, N.; TAMON, H. Simultaneous esterification and transesterification for biodiesel synthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbon nanohorn dispersed with Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Applied Catalysis A, General**, v. 497, p. 145–152, 2015.

POPPE, J. K; FERNANDEZ-LAFUENTE, R; RODRIGUES, R. C; AYUB, M. A. Z. Enzymatic reactors for biodiesel synthesis: Present status and future prospects. **Biotechnology Advances**, v. 33, n. 5, p. 511–525, 2015.

QI, F.; XU, B.; CHU, W. Heterogeneous catalytic ozonation of phenacetin in water using magnetic spinel ferrite as catalyst: Comparison of surface property and efficiency. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 396, p. 164–173, 2015.

RAJENDRAN, K; KARUNAGARAN, V; MAHANTY, B; SEN, S. Biosynthesis of hematite nanoparticles and its cytotoxic effect on HepG2 cancer cells. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 376–381, 2015.

RAMASAMI, A. K.; REDDY, M. V; BALAKRISHNA, G. R. Processing Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor**, v. 40, p. 194–202, 2015.

RASHID, W. N. W. A; UEMURA, Y; KUSAKABE, K; OSMAN, N. B; ABDULLAH, B. Synthesis of Biodiesel from Palm Oil in Capillary Millichannel Reactor: Effect of Temperature, Methanol to Oil Molar Ratio, and KOH Concentration on FAME Yield. **Procedia Chemistry**, v. 9, p. 165–171, 2014.

REDINA, E. A; KIRICHENKO, O. A; GREISH, A. A; KUCHEROV, A. V; TKACHENKO, O. P; KAPUSTIN, G. I; MISHIN, I. V; KUSTOV, L. M. Preparation of bimetallic gold catalysts by redox reaction on oxide-supported metals for green chemistry applications. **Catalysis Today**, v. 246, p. 216–231, 2015.

REYERO, I; ARZAMENDI, G; ZABALA, S; GANDÍA, L. M. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 147–155, 2015.

ROSTAMNIA, S; ZEYNIZADEH, B; DOUSTKHAH, E; BAGHBAN, A; AGHBASH, K. O. The use of  $\kappa$ -carrageenan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as a nanomagnetic catalyst for clean synthesis of rhodanines. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 77–83, 2015.

RUALES-LONFAT, C; BARONA, J. F; SIENKIEWICZ, A; BENSIMON, M; VÉLEZ-COLMENARES, J; BENÍTEZ, N; PULGARÍN, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 497–508, 2015.

SATHEESH, R; VIGNESH, K; SUGANTHI, A; RAJARAJAN, M. Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M=Cu, Ni and Co) doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 1956–1968, 2014.

SCIENTIAESTPOTENTIAPLUS. 2017. <Disponível em <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/biocombustiveis>>.

SCIENCEDIRECT. 2017. <Disponível em <http://www.sciencedirect.com/>>.

SHAIKH, M; SAHU, M; GAVEL, P. K; RANGANATH, K. V. S. Ferrites catalyzed aerobic oxidation of benzoin and its extension to enantioselective version. **Catalysis Communications**, v. 64, p. 18–21, 2015.

SILVA, F. D. O.; PERRONE, D. Characterization and stability of bioactive

compounds from soybean meal. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 992–1000, 2015.

SILVA, L. C. A; SILVA, E. A; MONTEIRO, M. R; SILVA, C; TELEKEN, J. G; ALVES, H. J. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. **Applied Clay Science**, v. 102, p. 121–127, 2014.

SU, C; LIU, C; LIU, L; NI, M; LI, H; BO, X; LIU, L; CHI, X. Excellent acetone sensing properties of Sm-doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Applied Surface Science**, v. 314, 931–935, 2014.

SUN, P; WANG, C; ZHOU, X; CHENG, P; SHIMANOUE, K; LUA, G; YAMAZOE, N. Cu-doped  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical microcubes: Synthesis and gas sensing properties. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 193, p. 616–622, 2014.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 320–325, 2016.

TADIC, M; PANJAN, M; DAMNJANOVIC, V; MILOSEVICD, I. Magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. **Applied Surface Science**, v. 320, p. 183–187, 2014.

TAKEHARA, L. **Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros**. 2004. 403f. Tese (Doutorado em Geociência). Programa de Pós-graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

TAUFIQ-YAP, Y. H; TEO, S. H; RASHID, U; ISLAM, A; HUSSIEN, M. Z; LEE, K. T. Transesterification of Jatropha curcas crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 1290–1296, 2014.

VIEIRA, D. A. **Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles**. 2013. 84f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande, Paraíba.

WANG, D; JIANG, L; WEI, X; SONG, C. Construction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$  composite hollow spheres and their properties. **Materials Letters**, v. 138, n. 19, p. 164–166, 2015.

WANG, Y-Y; WANG, H-HO; CHUANG, T-L; CHEN, B-H; LEE, D-J. Biodiesel Produced from Catalyzed Transesterification of Triglycerides Using ion-Exchanged Zeolite Beta and MCM-22. **Energy Procedia**, v. 61, p. 933–936, 2014b.

WANG, Y.-Y.; LEE, D.-J.; CHEN, B.-H. Low-Al Zeolite Beta as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production from Microwave-assisted Transesterification of Triglycerides. **Energy Procedia**, v. 61, p. 918–921, 2014a.

YOGI, A.; VARSHNEY, D. Cu doping effect of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ): Effect on the structural and magnetic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, p. 38–44, 2014.

ZANUTTINI, M. S.; PISARELLO, M. L.; QUERINI, C. A. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 407–416, 2014.

ZHANG, L; HE, Y; YANG, X; YUAN, H; DU, Z; WU, Y. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate by Pd/MO– $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  magnetic catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 129–133, 2015.

## APÊNDICE A

Cálculos estequiométricos para a síntese das amostras dopadas com  $\text{Al}^{+3}$ , nas concentrações de 0,5, 1,0 e 1,5 moles.

No processo de síntese por reação de combustão para obtenção da amostra dopada com  $\text{Al}^{+3}$  na concentração de 0,5, 1,0 e 1,5 moles foi necessário calcular a quantidade de cada reagente como também o combustível utilizado, a ureia. A quantidade calculada quando levada à prática do laboratório ultrapassa a capacidade do reator, bem como para evitar a perda dos reagentes, os ensaios foram realizados com a quantidade de 10% (dez por cento) do valor calculado em gramas. A seguir os cálculos:

Cálculos para a hematita.



$$2[(1 \times (+3) + 9(-2))] = -6n \quad -30 = -6n$$

$$n = 5 \text{ moles de ureia}$$

$$\text{- Ureia: } 5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g}$$

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

Então considerando a quantidade de moles de  $\text{Al}^{+3}$ , a quantidade dos reagentes em gramas será:



cálculo de número de moles da ureia a ser utilizada

$$1,5[\text{Nitrato de ferro}] + 0,5[\text{Nitrato de alumínio}] = -6n$$

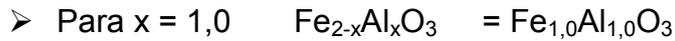
$$1,5[1 \times (+3) + 9(-2)] + 0,5[1 \times (+3) + 9(-2)] = -6n$$

$$-22,5 - 7,5 = -6n \quad n = 5 \text{ moles de ureia}$$

$$\text{- Ureia: } 5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g}$$

$$\text{- Nitrato de Ferro: } 1,5 \times 404 = 606,00 \text{ g}$$

- Nitrato de Alumínio:  $0,5 \times 375,13 = 187,565$



Cálculo de número de moles da ureia a ser utilizada

$$1,0[\text{Nitrato de ferro}] + 1,0[\text{Nitrato de Alumínio}] = -6n$$

$$1,0[-15] + 1,0[-15] = -6n$$

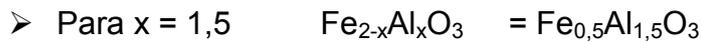
$$-30 = -6n \qquad n = 5 \text{ moles de ureia}$$

Quantidade de reagentes utilizados:

- Ureia:  $5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g}$

- Nitrato de Ferro:  $1,0 \times 404 = 404,00 \text{ g}$

- Nitrato de Alumínio:  $1,0 \times 375,13 = 375,13 \text{ g}$



$$0,5 [\text{Nitrato de ferro}] + 1,5 [\text{Nitrato de alumínio}] = -6n$$

$$0,5[-15] + 1,5[-15] = -6n$$

$$-30 = -6n \qquad n = 5 \text{ moles}$$

Quantidades em gramas:

- Ureia:  $5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g}$

- Nitrato de ferro:  $0,5 \times 404 = 202,00 \text{ g}$

- Nitrato de Alumínio:  $= 1,5 \times 375,13 = 562,695 \text{ g}$

## APÊNDICE B

Para o cálculo da concentração teórica de  $\text{Al}^{+3}$  de cada amostra iremos considerar apenas a concentração total de elementos metálicos presentes nos reagentes utilizados em cada composição. Assim, pode-se comparar a concentração utilizada nos reagentes com a concentração obtida pelas análise dos produtos formados. Pois a espectroscopia de fluorescência de raios-X expressa os resultados em termos de elementos metálicos presentes nos produtos das reações de combustão.

Para os cálculos considere-se os valores de massa atômica  $\text{Fe} = 55,845 \text{ u}$  e  $\text{Al} = 26,981 \text{ u}$ . Que numa quantidade de  $1 \text{ mol}$  ( $6,023 \times 10^{23}$  átomos) equivale a:  $\text{Fe} = 55,845 \text{ g}$  e  $\text{Al} = 26,981 \text{ g}$ .

Para reação da amostra H00 utilizou:

- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de ferro III)
- ✓  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (ureia)

Considerando que não foi utilizado qualquer reagente com  $\text{Al}^{+3}$ . A concentração teórica de  $\text{Al}^{+3}$  para a amostra H00 é 0 (zero).

Para reação da amostra H05 utilizou:

- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de ferro III)
- ✓  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de alumínio)
- ✓  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (ureia)

Sendo que desses reagentes utilizados, a ureia não contém elemento metálico. Assim, reagentes contendo elementos metálicos temos: 1,5 moles de  $\text{Fe}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 0,5 moles de  $\text{Al}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*vide metodologia Apêndice A*).

Logo, tem-se que a massa total de elementos metálicos é;  $97,257 \text{ g}$  (1,5 moles de  $\text{Fe}^{+3}$  + 0,5 moles de  $\text{Al}^{+3}$ ). Relacionando este valor mássico dos elementos metálicos com o valor mássico da quantidade de  $\text{Al}^{+3}$  presente;

$$97,257 \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$0,5 \times 26,981 \text{ g} \rightarrow X\% \quad X = 13,87\%.$$

Ou seja, a concentração de  $\text{Al}^{+3}$  presente nos reagentes da amostra H05 corresponde a 13,87% do somatório da massa de todos os elementos metálicos utilizados na síntese.

Para reação da amostra H10 utilizou:

- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de ferro III)
- ✓  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de alumínio)
- ✓  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (ureia)

Sendo que desses reagentes utilizados, a ureia não contém elemento metálico. Assim, reagentes contendo elementos metálicos temos: 1 mole de  $\text{Fe}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 1 mol de  $\text{Al}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*vide* metodologia Apêndice A).

Logo, tem-se que a massa total de elementos metálicos é: 82,826g (1 mol de  $\text{Fe}^{+3}$  + 1 mol de  $\text{Al}^{+3}$ ). Relacionando este valor mássico dos elementos metálicos com o valor mássico da quantidade de  $\text{Al}^{+3}$  presente;

$$\begin{aligned} 82,826\text{g} &\rightarrow 100\% \\ 1 \times 26,981\text{g} &\rightarrow X\% \quad X = 32,57\%. \end{aligned}$$

Ou seja, a concentração de  $\text{Al}^{+3}$  presente nos reagentes da amostra H10 corresponde a 32,57% do somatório da massa de todos os elementos metálicos utilizados na síntese.

Para reação da amostra H15 utilizou:

- ✓  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de ferro III)
- ✓  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (nitrato de alumínio)
- ✓  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (ureia)

Sendo que desses reagentes utilizados, a ureia não contém elemento metálico. Assim, reagentes contendo elementos metálicos temos: 0,5 moles de  $\text{Fe}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e 1,5 moles de  $\text{Al}^{+3}$  sob a forma de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*vide* metodologia Apêndice A).

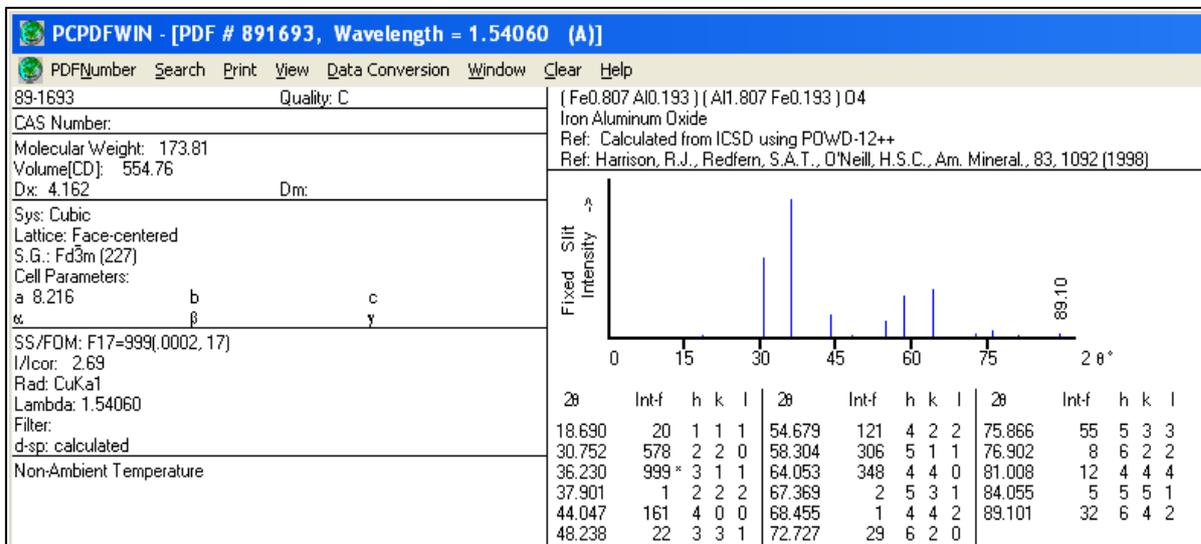
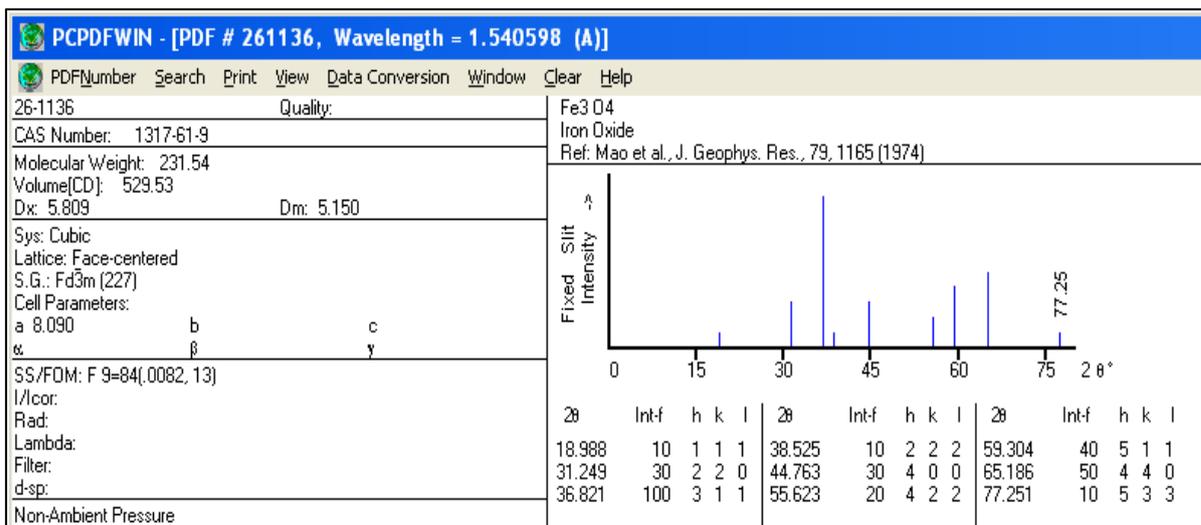
Logo, tem-se que a massa total de elementos metálicos é: 68,394g (0,5 moles de  $\text{Fe}^{+3}$  + 1,5 moles de  $\text{Al}^{+3}$ ). Relacionando este valor mássico dos elementos metálicos com o valor mássico da quantidade de  $\text{Al}^{+3}$  presente;

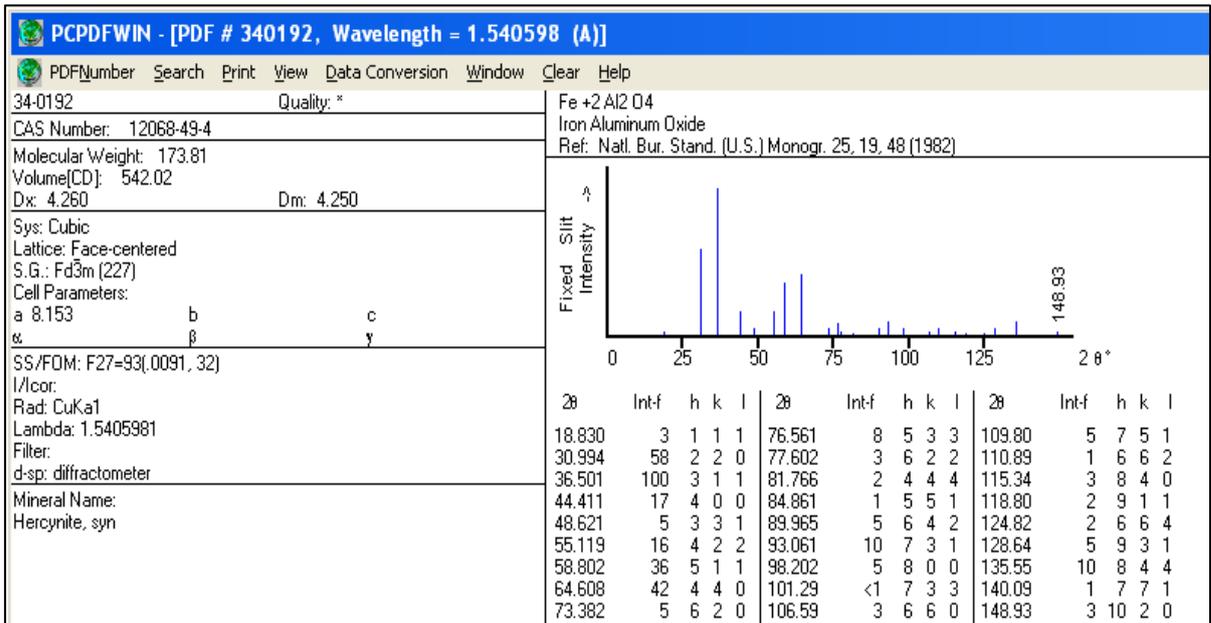
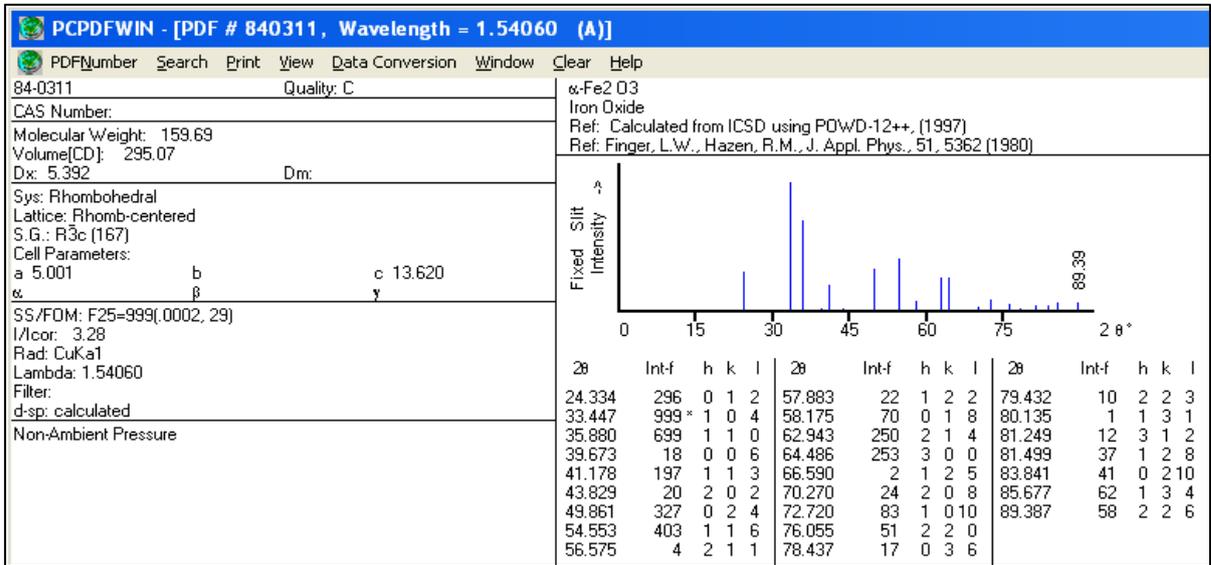
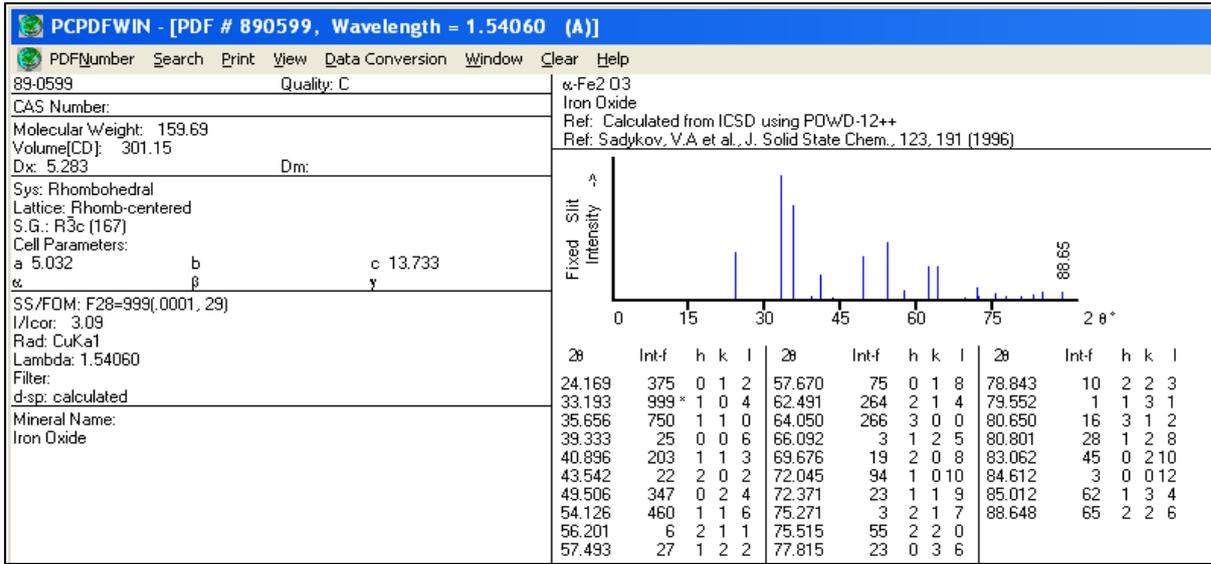
$$\begin{aligned} 68,394\text{g} &\rightarrow 100\% \\ 1,5 \times 26,981\text{g} &\rightarrow X\% \quad X = 59,17\%. \end{aligned}$$

Ou seja, a concentração de  $\text{Al}^{+3}$  presente nos reagentes da amostra H10 corresponde a 59,17% do somatório da massa de todos os elementos metálicos utilizados na síntese.

## ANEXO

Fichas de difração de raios-X do banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS do International Center for Diffraction Data – ICDD.





**PCPDFWIN - [PDF # 790417, Wavelength = 1.54060 (A)]**

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

79-0417 Quality: C

CAS Number: Fe3O4  
Iron Oxide  
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)  
Ref: Fleet, M.E., J. Solid State Chem., 62, 75 (1986)

Molecular Weight: 231.54  
Volume[CD]: 591.46  
Dx: 5.200 Dm:

Sys: Cubic  
Lattice: Face-centered  
S.G.: Fd3m (227)  
Cell Parameters:  
a 8.394 b c  
 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

SS/FOM: F17=999(0000, 18)  
I/lor: 5.15  
Rad: CuKa1  
Lambda: 1.54060  
Filter:  
d-sp: calculated  
Mineral Name: Iron Oxide

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
18.291	97	1	1	1	53.431	86	4	2	2	74.993	29	6	2	2
30.087	293	2	2	0	56.958	279	3	3	3	78.956	22	4	4	4
35.439	999*	3	1	1	62.545	363	4	4	0	81.892	4	5	5	1
37.071	77	2	2	2	65.763	8	5	3	1	86.742	29	6	4	2
43.070	204	4	0	0	70.955	28	6	2	0	89.639	101	7	3	1
47.157	6	3	3	1	73.991	69	5	3	3					

**PCPDFWIN - [PDF # 330664, Wavelength = 1.540598 (A)]**

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

33-0664 Quality: \*

CAS Number: 1309-37-1  
Molecular Weight: 159.69  
Volume[CD]: 301.93  
Dx: 5.270 Dm: 5.260

Sys: Rhombohedral  
Lattice: Rhomb-centered  
S.G.: R3c (167)  
Cell Parameters:  
a 5.035 b c 13.748  
 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

SS/FOM: F30=69(0111, 39)  
I/lor: 2.4  
Rad: CuKa1  
Lambda: 1.540598  
Filter:  
d-sp: diffractometer  
Mineral Name: Hematite\_syn  
Also called: burnt ochre, colcothar, rouge

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
24.138	30	0	1	2	71.937	10	1	0	10	106.62	5	3	2	4
33.153	100	1	0	4	72.262	6	1	1	9	107.02	4	0	1	14
35.612	70	1	1	0	75.430	8	2	2	0	108.09	5	4	1	0
39.277	3	0	0	6	77.729	4	3	0	6	111.51	2	4	1	3
40.855	20	1	1	3	78.760	2	2	2	3	113.59	2	0	4	8
43.519	3	2	0	2	80.711	5	1	2	8	116.04	5	1	3	10
49.480	40	0	2	4	82.939	5	0	2	10	117.75	1	3	0	12
54.091	45	1	1	6	84.916	7	1	3	4	118.69	3	2	0	14
56.152	1	2	1	1	88.542	7	2	2	6	122.43	6	4	1	6
57.429	5	1	2	2	91.345	2	0	4	2	125.92	1	2	3	8
57.590	10	0	1	8	93.715	7	2	1	10	128.75	3	4	0	10
62.451	30	2	1	4	95.239	<1	1	1	12	131.87	5	1	2	14
63.991	30	3	0	0	95.663	3	4	0	4	133.24	3	3	3	0
66.028	<1	1	2	5	102.28	4	3	1	8	144.45	4	3	2	10
69.601	3	2	0	8	104.91	<1	2	2	9	147.97	4	2	4	4

**PCPDFWIN - [PDF # 461212, Wavelength = 1.540562 (A)]**

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

46-1212 Quality: \*

CAS Number: Al2O3  
Aluminum Oxide  
Ref: Huang, T et al., Adv. X-Ray Anal., 33, 295 (1990)

Molecular Weight: 101.96  
Volume[CD]: 254.81  
Dx: 3.987 Dm:

Sys: Rhombohedral  
Lattice: Rhomb-centered  
S.G.: R3c (167)  
Cell Parameters:  
a 4.758 b c 12.992  
 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

SS/FOM: F25=357(0028, 25)  
I/lor:  
Rad: CuKa1  
Lambda: 1.540562  
Filter:  
d-sp: diffractometer  
Mineral Name: Corundum\_syn

2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
25.578	45	0	1	2	61.117	2	1	2	2	80.698	2	2	2	0
35.152	100	1	0	4	61.298	14	0	1	8	83.215	1	3	0	6
37.776	21	1	1	0	66.519	23	2	1	4	84.356	3	2	2	3
41.675	2	0	0	6	68.212	27	3	0	0	85.140	<1	1	3	1
43.355	66	1	1	3	70.418	1	1	2	5	86.360	2	3	1	2
46.175	1	2	0	2	74.297	2	2	0	8	86.501	3	1	2	8
52.549	34	0	2	4	76.869	29	1	0	10	88.994	9	0	2	10
57.496	89	1	1	6	77.224	12	1	1	9					
59.739	1	2	1	1	80.419	1	2	1	7					