

## Ferrospinel Ni-Zn como Catalisador na Esterificação de Materiais Graxos de Baixa Qualidade para Produção de Biodiesel

A. L. Silva<sup>1\*</sup>; J. Dantas<sup>1</sup>; E. V. Vasconcelos<sup>1</sup>; I. L. T. Albuquerque<sup>1</sup>; A. C. M. F. Costa<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900.  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais- PPGCEMat-UFCG

(Recebido em 06/04/2018; revisado em 03/05/2018; aceito em 10/05/2018)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Este trabalho propõe sintetizar um ferrospinel e avaliar seu desempenho como catalisador nas reações de esterificação via rota metílica e etílica do óleo de fritura. Para esse fim, foi obtida a  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  por reação de combustão, onde foram aferidos o tempo e a temperatura de reação, posteriormente o material foi caracterizado por DRX, FTIR, EDX e testes catalíticos. A síntese foi eficiente para produzir o ferrospinel com característica cristalina, com bandas características da fase do spinel inverso e com valores experimentais dos óxidos  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$  e  $ZnO$  próximos aos valores teóricos característicos do material em estudo. Cataliticamente, verificou-se que o ferrospinel foi ativo em ambas as rotas das reações, com conversão máxima de 83,4% na etílica e 84,5% na metílica. Após planejamento experimental na rota metílica, duas condições foram mais favoráveis, com conversão de 84,4% e 89,5%, indicando que o ferrospinel Ni-Zn é um catalisador promissor na produção de biodiesel utilizando o óleo de fritura.

**Palavras-chave:** Catalisador; ferrospinel; reação de combustão; biodiesel.

### Abstract:

This work proposes to synthesize a ironspinel and evaluate its performance as catalyst in the esterification reactions via methyl and ethyl route of the frying oil. For this goal,  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  was obtained through combustion reaction, during which it were verified the time and temperature of reaction. Posteriorly, the material was characterized by DRX, FTIR, EDX, and catalytic tests. The synthesis was efficient to produce ironspinel with crystalline characteristic, characteristic bands of the inverse spinel phase, and experimental values of  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ , and  $ZnO$  oxides close to the theoretical characteristic values of the material under study. Catalytically, it was verified that the ironspinel was active on both reaction routes, with maximum conversion of 83,4% in the ethyl route, and 84,5% in the methyl route. After experimental planning of the methyl route, two conditions were more favorable, with conversion of 84,4% and 89,5%, indicating that the Ni-Zn ironspinel is a promising catalyst in the biodiesel production using frying oil.

**Key-words:** Catalyst; ironspinel; combustion reaction; biodiesel.

### 1. Introdução

As ferritas do tipo spinel têm fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde M representa um metal divalente, e tem essa estrutura assim denominada por ser similar a do mineral spinel  $MgAl_2O_4$ . Esse arranjo é constituído de um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica e 32 interstícios de simetria octaédrica. Esses sítios são parcialmente ocupados, sendo que 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos por cátions metálicos divalentes  $M^{2+}$  ( $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , por exemplo) e pelos cátions  $Fe^{3+}$ , respectivamente [1].

As nanopartículas (NPs) das ferritas do tipo spinel são materiais estáveis termicamente e quimicamente, de baixo custo, de fácil processamento, apresentam propriedades

magnéticas apreciáveis, baixa perda dielétrica e elevada resistividade elétrica. Possuem amplas aplicações tecnológicas, tais como: produção de sensores eletrônicos, dispositivos de memória, gravação magnética, portadores de drogas na biomedicina, dispositivos de ressonância magnética, ferrofluido e como catalisadores [2].

Os catalisadores sólidos possuem várias vantagens sobre os ácidos minerais e enzimas devido a sua atividade, seletividade, tempo de uso, facilidade na sua remoção e reuso. Estas características tornam as NPs extremamente atrativas para aplicações em catálise, principalmente pelas elevadas áreas de superfícies que fazem as partículas serem superparamagnéticas, o que segundo a literatura provoca um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador [1-3].

\*Email: adrianolimadasilva@hotmail.com (A. L. Silva)

As ferritas em escala laboratorial têm sido obtidas por vários métodos. Dentre os mais comuns pode-se citar o método sol-gel [2, 4], co-precipitação [5-11], precipitação hidrotérmica [12,13] e reação de combustão [14-17]. Dentre os métodos químicos citados, o método de combustão tem se destacado bastante nas últimas décadas devido possibilitar a obtenção de nanomateriais de forma simples, rápida, e favorecer a obtenção de nanomateriais com elevada área superficial e homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água). A literatura reporta a técnica de reação de combustão como uma forma de obtenção de pós cerâmicos bem apropriada, já consolidada e bastante difundida [16,17].

Nos últimos anos, devido à proeminência sobre o esgotamento dos recursos fósseis e ao aumento das preocupações ambientais, muitos estudos estão à procura de combustíveis limpos e/ou renováveis para complementar e até substituir os combustíveis fósseis tradicionais. O biodiesel é considerado como um dos potenciais combustíveis alternativos, uma vez que contém menos enxofre e carbono aproximadamente neutro, é renovável e biodegradável [3]. O biodiesel é produzido por transesterificação e ou esterificação devido à maior disponibilidade de matérias-primas ricas em triglicerídeos, mas o processo de transesterificação e esterificação simultânea tem sua importância por ser um processo alternativo que possibilita a utilização de matérias-primas ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando os óleos brutos, óleos usados em frituras e ainda produtos de origem animal, como banha ou sebo [18,19].

Nos grandes centros urbanos, uma opção atraente para a produção do biodiesel são os óleos residuais de fritura, matéria prima abundante constituída principalmente de resíduos de óleo de soja, que representam aproximadamente 90% da produção de óleos comestíveis no Brasil.

A fritura por imersão é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais, em nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180-200 °C. Em escala industrial, por exemplo, na produção de empanados, salgadinhos e congêneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros [20]. Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais como matéria-prima para produção de biodiesel: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo, o óleo proveniente da fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas [21].

No que se refere à aplicação destas ferritas na catálise heterogênea para a produção de biodiesel, há de se referenciar que nesta última década a literatura tem reportado um importante campo de aplicação destes materiais, no qual, vem avaliando o uso de diferentes composições de ferritas tipo espinélio obtidas por reação de combustão, em reações de esterificação e transesterificação de óleos como soja e algodão. Dentre estes trabalhos merecem destaque os seguintes: Dantas et al. [22], Mapossa et al. [3]. Assim, é evidente o diário de ferritas na área de catálise na obtenção de biodiesel. No entanto, em relação ao desempenho do catalisador  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , em reações para obtenção de biodiesel utilizando óleo de fritura, esses estudos ainda são pouco relatados. Desta forma, foi proposto sintetizar o ferrospinel citado e avaliar o seu desempenho como catalisador em esterificação via rota metálica e etífica.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Síntese e Caracterização do Ferrospinel

O ferrospinel  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  foi preparado pelo método de combustão via fase líquida, usando como fonte de reagentes oxidantes os nitratos metálicos  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e como reagente redutor (combustível) a ureia -  $[(NH_2)_2CO]$ , todos com pureza de 97% - 99%. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes e foi calculado de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível, coeficiente estequiométrico  $\Phi = 1$  [23,24].

A reação foi realizada buscando produzir o produto utilizando um dispositivo pertencente a patente BR 10 2012 002181-3, projetado para produção de materiais cerâmicos por reação de combustão em recipiente de aço inox. A temperatura da reação de combustão foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, utilizando um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I  $\pm 2$  °C) de forma *on-line*, de acordo com a calibração do aparelho e seu *software* de registro. Após a síntese, o material foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em peneira ABNT com malha #325 (abertura de 45  $\mu$ m). A reação de combustão é representada de acordo com a Equação química 1:



A caracterização estrutural foi realizada utilizando um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, radiação  $CuK\alpha$ . Para a identificação das fases utilizou-se o banco de dados do programa da Shimadzu. A partir dos dados de DRX, o tamanho de cristalito foi calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade ( $d_{311}$ ) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Debye-Scherrer ( $D_{XRD} = 0,9\lambda/\beta\cos\theta$ ) [24]. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 250  $cm^{-1}$ , com resolução de 4  $cm^{-1}$  e 20 varreduras. A análise semi-quantitativa dos óxidos

presentes no ferrospinelio foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

## 2.2 Processos Catalíticos

Nos testes catalíticos foi utilizado óleo de fritura residual, proveniente da pastelaria “Pastel da Liberdade”, localizada na cidade de Campina Grande/PB, álcool etílico (Dinâmica – 99,5%) e metílico (Dinâmica - 99,8%). A avaliação do desempenho do ferrospinelio como catalisador foi realizada na produção de biodiesel por reação de esterificação do óleo de fritura em presença de metanol e etanol.

O óleo de fritura foi previamente filtrado em papel filtro (C15,00' ±0,15 cm) a fim de retirar materiais em suspensão, e em seguida foram utilizados 10 g do óleo no processo reacional para síntese do biodiesel utilizando as seguintes condições: temperatura de 180 °C, razão molar óleo:álcool de 1:12, 2% de catalisador e um tempo reacional de 1 hora. Além disso, após determinação da melhor rota de conversão (metílica ou etílica) nas condições descritas anteriormente, foi realizado um planejamento experimental 2<sup>4</sup>, cujas variáveis estão descritas na Tabela 1, e que totalizou em um conjunto de 16 condições reacionais diferentes, as quais foram realizados em triplicata, na tentativa de buscar as duas melhores condições reacionais para a produção de biodiesel. Os testes foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG, e conduzidos em um reator de aço inox com um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento do sistema foi promovido por uma placa de aquecimento com agitação magnética. Os produtos resultantes das reações de esterificação do óleo de fritura foram analisados quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos e etílicos. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm).

Tabela 1 - Variáveis aleatórias de entrada para o planejamento experimental 2<sup>4</sup> proposto para a produção de biodiesel via esterificação do óleo de fritura.

Variáveis	Condições	
Catalisador (%)	2	3
Razão óleo/álcool	1/12	1/16
Tempo (min)	60	90
Temperatura (°C)	180	200

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Caracterização do Ferrospinelio

Durante a síntese foi feita a medição do tempo e temperatura de combustão, em que os dados estão apresentados na Tabela 2. De acordo com os resultados

alcançados, pode-se afirmar que a reação de combustão foi bem-sucedida, visto que foi possível a obtenção do ferrospinelio  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  numa temperatura relativamente baixa (752 °C) e em curto espaço de tempo.

Tabela 2 - Temperatura em função do tempo reacional para o ferrospinelio  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

Características Gerais de Síntese do Catalisador	
Cor da Chama	Amarela
Tempo de chama (s)	44,33
Temperatura de chama máxima (°C)	752
Tempo total de reação (min)	43,00

A temperatura obtida nesse trabalho corrobora com os trabalhos reportados por Dantas et al. [13] quando sintetizaram a ferrita Ni-Zn por reação de combustão e Dumitrescu et al. [26] quando estudaram a influência de vários combustíveis na síntese por reação de combustão do espinelio Ni-Fe, verificaram temperaturas semelhantes em seus estudos.

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios X, onde pode-se observar a formação da fase do espinelio inverso  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$  de acordo com a ficha padrão JCPDF 52-0278, grupo espacial Fd3m. Observa-se também traços de ZnO, identificado mediante a ficha padrão JCPDF 36-1451 e ainda a formação da fase hematita  $Fe_2O_3$  identificada pela ficha padrão JCPDF 40-1139. A presença de ZnO pode ter sido consequência da baixa temperatura e tempo de chama de combustão, os quais podem não ter sido suficientes para formação completa da fase única do espinelio.

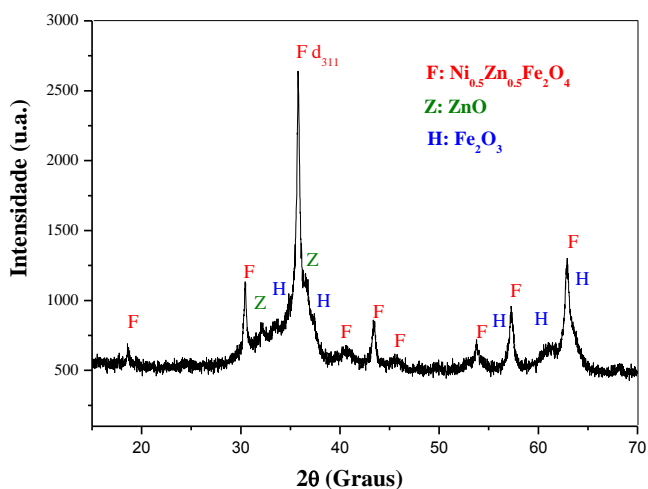


Figura 1: Difratogramas de raios X para o ferrospinelio  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ .

De maneira geral, observa-se que as reflexões basais identificadas difratam com boa uniformidade sugerindo uma característica de baixa anisotropia na difração. Os dados de difração de raios X são confirmados por Dantas [16,22] e ainda foram próximos aos resultados reportados por Džunuzović et al. [1].

O espectro vibracional na região do infravermelho está ilustrado na Figura 2, na faixa de 900-200  $\text{cm}^{-1}$ , para o catalisador de  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , obtido por reação de combustão. Foi observada para o catalisador, a presença de bandas abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que por sua vez são características das ferritas com estrutura cristalina do tipo espinélio.

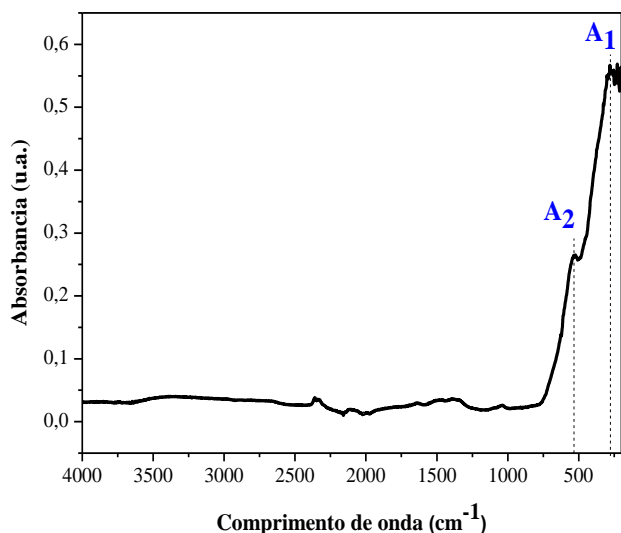


Figura 2: Espectro na região do infravermelho para o ferrospineló  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Com base nos espectros, foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 590 e 450  $\text{cm}^{-1}$  característico da estrutura do espinélio sintetizado. A banda  $A_1$  é correspondente as vibrações nos sítios octaédricos e a banda  $A_2$  as vibrações nos sítios tetraédricos. Comportamento idêntico a este foi verificado no estudo de Dumitrescu et al. [26], quando estudaram o efeito de vários combustíveis na obtenção de ferritas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com potencial propriedades catalíticas. Também Mapossa et al. [3] quando sintetizaram por reação de combustão a ferrita Ni-Zn, observaram bandas características da estrutura do espinélio inverso em faixas de comprimento de ondas que foram de (4000 á 400  $\text{cm}^{-1}$ ), confirmando com base na difração de raios X a formação de tal estrutura cristalina. Hajalilou et al. [17] observaram comportamento semelhante nos espectros de FITR para a ferrita  $\text{Ni}_{0,64}\text{Zn}_{0,36}\text{Fe}_2\text{O}_4$  obtida por moagem de alta energia.

Na Tabela 3 estão descritos os valores da análise química por EDX do ferrospineló sintetizado, bem como os valores experimentais da análise semi-quantitativa dos óxidos presentes.

Tabela 3 - Percentuais de óxidos presentes determinados por fluorescência de raios X (EDX) para NiO, ZnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Óxidos	Valores (%)
NiO	E – 16,574
	T – 15,712
	D – 0,862
ZnO	E – 15,280
	T – 17,113
	D – -1,833
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	E – 68,011
	T – 67,175
	D – 0,836

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

Observou-se que os valores experimentais dos elementos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO e ZnO foram próximos aos valores teóricos característicos da ferrita Ni-Zn. Verificou-se para o zinco uma pequena variação de 1,83% da porcentagem experimental em relação à teórica, o que pode ser devido às características intrínsecas do zinco, pois este apresenta uma maior facilidade de volatilização quando se eleva a temperatura. Esse comportamento também foi observado em outros trabalhos, como Hajalilou et al. [17], quando foi estudada a diferença das técnicas de sinterização em micro-ondas e convencional nas propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas no processamento de ferrita  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  preparada pelo método convencional hidrotermal, e por Chagas et al. 2014 [15], quando foi estudado o efeito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas propriedades microestruturais e magnéticas das ferritas Mn-Zn obtida por método de combustão.

A conversão do biodiesel obtido por meio da esterificação metílica e etílica do óleo de fritura e catalisada pelo ferrospineló em estudo, está ilustrada na Figura 3. Os resultados comprovam que o ferrospineló  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foi efetivo para produzir biodiesel por esterificação na rota metílica e etílica. Observa-se um desempenho bastante expressivo, com resultado de conversão atingindo percentuais de ésteres etílicos de 83,45 % e cerca de 84,52% de ésteres metílicos. Com base nisso, é possível afirmar que o ferrospineló Ni-Zn possui grande potencial para obtenção de um biodiesel com significativo teor de ésteres quando utilizado na catálise heterogênea nas condições utilizadas nesse estudo.



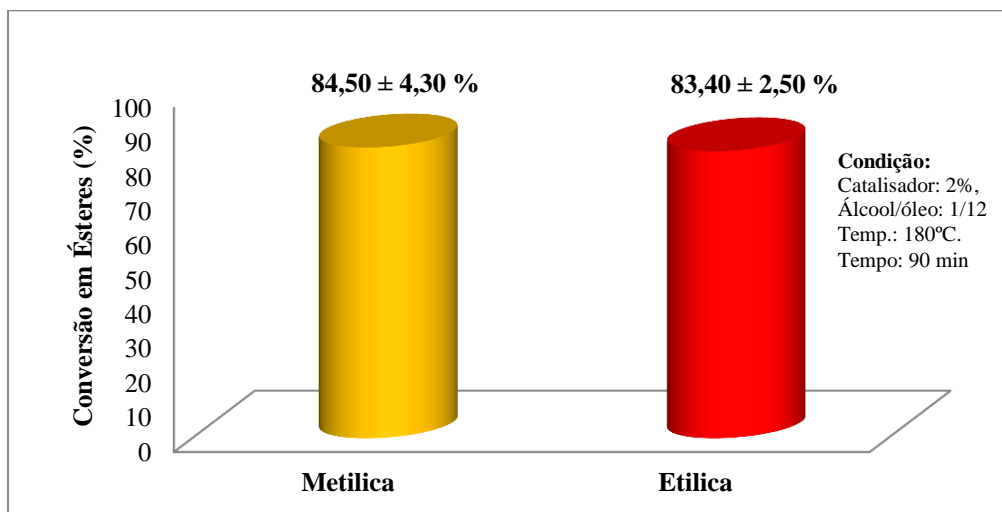


Figura 3: Conversão do biodiesel por reação de esterificação metílica e etílica.

Dos resultados obtidos neste estudo, pode-se afirmar que a abordagem sobre o uso da catálise heterogênea no processo de produção de biodiesel utilizando o óleo de fritura como matéria-prima é bastante promissora. Cebin et al. [18] quando utilizaram óleo de fritura e argila KSF como catalisador, obtiveram cerca de 80% de conversão de ésteres metílicos, evidenciando assim seu caráter promissor para obtenção de biodiesel. Almeida et al. [27] quando utilizaram óleo de fritura em transesterificação e esterificação simultâneas, obtiveram uma conversão de 95% em ésteres metílicos utilizando o catalisador de vanádio ( $V_2O_5$ ). Estes autores justificam a apreciável conversão obtida em termos de ésteres metílicos, considerando que nesse estudo foram utilizadas condições reacionais mais brandas, o que indica a viabilidade da inserção do catalisador em processo industrial. Alves et al. [28] obtiveram conversões em ésteres de metílicos e etílicos (acima de 95%), via reação transesterificação do óleo residual de fritura, utilizando um catalisador aluminato de zinco ( $ZnAl_2O_4$ ).

Quanto a utilização da ferrita Ni-Zn na catálise heterogênea, estudos como os de Dantas et al. [22], Dantas et

al. [29] e Dantas et al. [30] comprovam a sua grande viabilidade na produção de biodiesel, onde em termos de conversão, os autores obtiveram valores aproximados aos apresentados no presente trabalho. Tem-se verificado nos trabalhos utilizando o óleo de fritura como matéria-prima e os mais diversos catalisadores heterogêneos, uma grande relevância para as pesquisas nesta área. Com base nos estudos reportados, os quais utilizaram diferentes condições, conclui-se que as condições reacionais sempre justificam as conversões, indicando que ajustes nos parâmetros de reação utilizando, por exemplo, o ferrospinel Ni-Zn, podem alcançar resultados muito promissores.

Conforme dados da Figura 3, foi verificado que a rota alcoólica que favoreceu uma maior conversão em termos de biodiesel foi a rota metílica. Portanto, o planejamento experimental foi executado com base nesta mesma rota. Na Figura 4 se encontra os melhores resultados de conversão metílica para o planejamento experimental realizado e seus respectivos desvios.

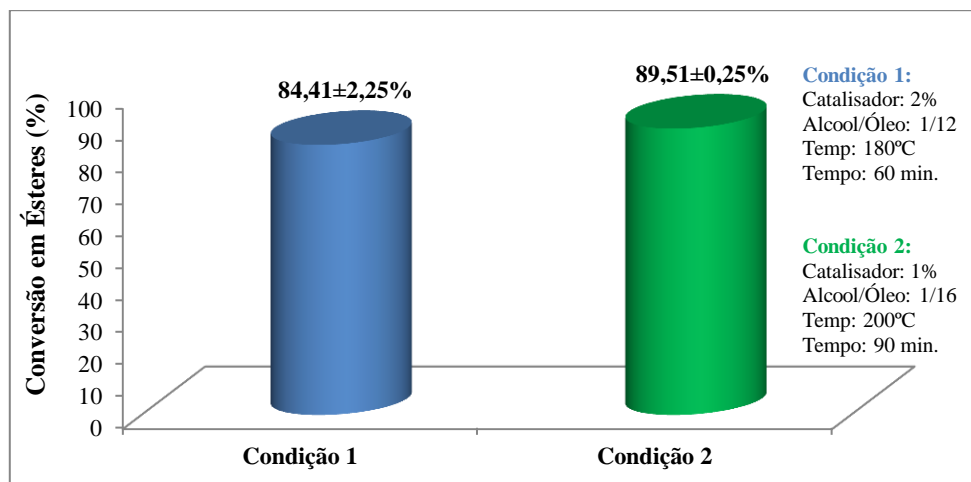


Figura 4: Conversão metílica nas melhores condições alcançadas no planejamento experimental 2<sup>4</sup>.

As condições as quais o planejamento experimental revelou como ótimas, foram duas: condição 1: 2% de catalisador, razão álcool/óleo 1/12, 60 minutos de reação e temperatura reacional de 180 °C; e a condição 2: 1% de catalisador, razão álcool/óleo 1/16, 90 minutos de reação e temperatura reacional de 200 °C. Dentre estas duas, a condição que teve melhor rendimento em biodiesel foi a condição 2, a qual apresentou 89,51%, em ésteres metílicos, com menor desvio padrão da média, seguida da condição 1, que evidenciou uma conversão de 84,41%, ficando assim claro por esse planejamento experimental, que a interação temperatura, quantidade de catalisador e temperatura reacional foram as variáveis que mais interferiram na conversão em ésteres metílicos. A melhor proporção óleo/álcool foi de 1/16 e o melhor tempo reacional foi de 90 minutos. As demais condições estudadas neste planejamento experimental, não evidenciou resultados significativos para discussão, por este motivo não foram apresentadas.

### Conclusões

A síntese por combustão foi eficiente para obtenção do ferrospínélio  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ , com traços das fases secundárias de óxido de zinco (ZnO) e hematita ( $Fe_2O_3$ ). O ferrospínélio sintetizado foi ativo para a reação de esterificação na rota metílica e etílica do óleo de fritura, evidenciando sua eficácia catalítica na conversão em biodiesel. O planejamento experimental apontou que a melhor razão óleo/álcool foi a de 1/16 e o tempo reacional foi de 90 minutos para as variáveis influenciadoras do processo estudadas. Além disso, as variáveis temperatura e quantidade de catalisador influenciaram de forma efetiva na conversão metílica em ésteres, cuja melhor conversão foi para temperatura de 200°C e 1% de catalisador. Várias razões podem ser apontadas para o emprego dos óleos de fritura na obtenção de biodiesel devido ao fato de que além de estar disponível em uma quantidade suficiente e a custo baixo, o óleo residual utilizado representa um problema ambiental de grandes proporções. Assim, a reutilização possibilita não somente o uso de uma fonte estratégica para energia renovável, mas também uma potencial melhoria na qualidade ambiental, visto contribuir numa diminuição dos índices de poluição. Além disso, levando em consideração as características apresentadas por estes óleos, como o alto índice de ácidos graxos livres componentes, pode-se concluir que são favoráveis na obtenção promissora de ésteres metílicos e etílicos (biodiesel).

### Agradecimentos

Os autores agradecem a PNPd/CAPES, CNPq ao LabSMac e ao MCTM pelo apoio financeiro.

### Referências

[1] Džunuzović, A. S., Ilić, N. I., Vijatović Petrović, M. M., Bobić, J. D., Stojadinović, B., Dohčević-Mitrović,

- Z., Stojanović, B. D. Structure and properties of Ni–Zn ferrite obtained by auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 374, 245-51, 2015.
- [2] Kesavamoorthi, R., Raja, C. R. Studies on the Properties of Manganese Substituted Nickel Ferrite Nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29, 2729-34, 2016.
- [3] Mapossa, A. B., Dantas, J., Diniz, V. C. S., Silva, M. R., Kiminami, R. H. G. A., Costa, A. C. F. M. Síntese e caracterização do ferrospínélio  $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$ : avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. *Cerâmica*, 63, 223-32, 2017.
- [4] Yang, P., Ding, Y., Lin, Z., Chen, Z., Li, Y., Qiang, P., Ebrahimi, M., Mai, W., Wong, C. P., Wang, Z. L. Low-cost high-performance solid-state asymmetric supercapacitors based on MnO<sub>2</sub> nanowires and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes. *Nano letters*, 14, 731-6, 2014.
- [5] Karimi, Z., Mohammadifar, Y., Shokrollahi, H., Yousefi, GH, Karimi, L. Magnetic and structural properties of nano sized Dy-doped cobalt ferrite synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 361, 150-156, 2014.
- [6] Othaman, Z., Samavati, A., Doust, F. Y. Structural and magnetic properties of Co–Al substituted Ni ferrites synthesized by co-precipitation method. *Journal of Molecular Structure*, 1058, 136-141, 2014.
- [7] Molazemi, M., Shokrollahi, H., Hashemi, B. The investigation of the compression and tension behavior of the cobalt ferrite magneto rheological fluids synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 346, 107-112, 2013.
- [8] Mahmoud, M. H., Elshahawy, A. M., Makhlof, S. A., Hamdeh, H.H. Mossbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 343, 21-26, 2013.
- [9] Ding, C., Yin, W., Cao, L., Zeng, Y. Synthesis of manganese–zinc ferrite nanopowders prepared by a microwave-assisted auto-combustion method: Influence of sol–gel chemistry on microstructure.
- [10] Syue, M.-R., Wei, F.-J., Chou, C.-S., Fu, C.-M. Magnetic and electrical properties of Mn–Zn ferrites synthesized by combustion method without subsequent heat treatments. *Journal of Applied Physics*, 109, 07A324, 2011.
- [11] Simões, A. N., Vieira, D. A., Silva, M. C., Gama, L., Costa, A., Kiminami, R. Obtenção de Ferritas Ni-Zn por reação de combustão e método Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processo*, 4, 2009.
- [12] Silva, F. N., Moura, T. F. B., Silva, A. S., Pallone, E. M. J. A., Costa, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia



- sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, 63, 402-12, 2017.
- [13] Dumitrescu, A. M., Samoila, P. M., Nica, V., Doroftei, F., Iordan, A. R., Palamaru, M. N. Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples with potential catalytic properties. *Powder Technology*, 243, 9-17, 2013.
- [14] Alhassan, F. H., Rashid, U., Yunus, R., Sirat, K., Lokman, I. M., Taufiq-Yap, Y. H. Synthesis of Ferric-Manganese Doped Tungstated Zirconia Nanoparticles as Heterogeneous Solid Superacid Catalyst for Biodiesel Production From Waste Cooking Oil. *International Journal of Green Energy*, 12, 987-94, 2015.
- [15] Chagas, E. F., Ponce, A. S., Prado, R. J., Silva, G. M., Bettini, J., Baggio-Saitovitch, E. Thermal effect on magnetic parameters of high-coercivity cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, 116, 033901, 2014.
- [16] Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético Ni<sub>0,5</sub>Zn<sub>0,5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na produção de biodiesel. 192f, [Tese de Doutorado]. Campina Grande-PB: Universidade Federal de Campina Grande; 2016.
- [17] Hajalilou, A., Hashim, M., Mohamed Kamari, H. Structure and magnetic properties of Ni<sub>0.64</sub>Zn<sub>0.36</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by high-energy milling and subsequent heat treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 1709-18, 2014.
- [18] Cebin, C. F. S., Colonelli, T. A. d. S., Raspe, D. T., Silva, C. d. Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura / Heterogeneous esterification of free fatty acids in waste frying oils. *Revista Ambiente*, 8, 901-8, 2012.
- [19] Raia, R. Z., da Silva, L. S., Marcucci, S. M. P., Arroyo, P. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. *Catalysis Today*, v. 289, p. 105-14, 2017.
- [20] Moecke, E. H. S., Werner, S. M., Gelslechter, Y. A., de Avila, A. F. A., da Silveira, T. C. Produção de biodiesel a partir do óleo de fritura usado e o empoderamento da comunidade. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, 1, 33-40, 2012.
- [21] Santos, M. X., Silva, J. G. F. d. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. *Rev. Eletrônica Mestr Educ Ambiental*, 33, 299-306, 2016.
- [22] Dantas, J., Leal, E., Mapossa, A. B., Cornejo, D. R., Costa, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, 191, 463-71, 2017.
- [23] Jain, S., Adiga, K., Verneker, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame*, 40, 71-9, 1981.
- [24] Costa, A. C. F., Morelli, M. R., Kiminami, R. H. Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 9, 347-52, 2001.
- [25] Kung'le, H., Alexander, L. X-ray diffraction procedures. Wiley, New York, EUA, 1962.
- [26] Dumitrescu, A. M., Samoila, P. M., Nica, V., Doroftei, F., Iordan, A. R., Palamaru, M. N. Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples with potential catalytic properties. *Powder Technology*, 243, 9-17, 2013.
- [27] Almeida, C. G., Souza, I. F., Liberto, N. A., Da Silva, M. J., Fernandes, S. A., Le Hyaric, M. p-Sulfonic acid calix n arenes as organocatalysts for the transesterification reaction of Passiflora seed oil. *Monatshefte Fur Chemie*, 146, 1927-34, 2015.
- [28] Alves, C. T., Oliveira, A., Carneiro, S. A. V., Silva, A. G., Andrade, H. M. C., Vieira de Melo, S. A. B., Torres, E. A. Transesterification of waste frying oil using a zinc aluminate catalyst. *Fuel Processing Technology*, 106, 102-7, 2013.
- [29] Dantas, J.; Santos, J. R. D.; Cunha, R. B. L. Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters. *Materials Research*, v. 16, n. 3, p. 625-627, 2013.
- [30] Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metálica e etélica para biodiesel. *Revista Matéria*. ISSN 1517-7076, v. 21, n. 4, p. 1080-1093, 2016.