



Estudo da atividade catalítica do compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para produção de biodiesel

J.R.M. Pontes^{1*}, E. Leal¹, A. C. F. M. Costa¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB, CEP 58429-900

*rodrigues.julyanne13@gmail.com

(Recebido em 10/06/2020; revisado em 30/06/2020; aceito em 08/07/2020)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste estudo, o compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ foi sintetizado por reação de combustão e testado como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir das reações de esterificação metálica do óleo residual de soja e transesterificação do óleo refinado de soja, nas condições experimentais de 3% de catalisador, razão molar de 1:25 (óleo: metanol), temperatura de 180°C com duração de 1 h. O catalisador foi caracterizado por DRX, FTIR e distribuição granulométrica. O biodiesel foi caracterizado por cromatografia gasosa e FTIR. Os resultados do DRX indicam a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase majoritária, hexaferrita do tipo Z ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) e outras fases remanescentes, com cristalinidade de 82% e tamanho de cristalito 30,32 nm. O produto apresentou um tamanho médio de partículas de 117,20 nm. O tamanho médio de partículas do catalisador foi de 117,20 nm. O compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ foi cataliticamente ativo apresentando conversão de 46,58% por transesterificação e 31,06% por TES.

Palavras-chave: Reação de combustão, compósito cerâmico, biodiesel, catálise heterogênea

Abstract:

In this study, the magnetic ceramic composite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ was synthesized by combustion reaction and tested as a heterogeneous catalyst in the biodiesel production, from the reactions of esterification of residual frying oil and transesterification of refined soybean oil, under experimental conditions of 3% catalyst, 1:25 molar ratio (oil: methanol), temperature of 180°C lasting 1 h. The catalyst was selected by DRX, FTIR and particle size distribution. Biodiesel was analyzed by gas chromatography and FTIR. The XRD result showed a maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as the major, hexaferrite phase type Z ($\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) and other remaining phases, presenting of crystallinity 82% and crystallite size of 30.32 nm. The product had an average particle size of 117.20 nm. The ceramic composite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ activated catalytically show conversion of 46.58% by transesterification and 31.06% by SET.

Keywords: Combustion reaction, ceramic composite, biodiesel, heterogeneous catalyst

1. Introdução

A produção e consumo de combustíveis fósseis são algumas das principais fontes de emissão de gases poluentes como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), entre outros. Diante disso, pesquisadores têm empreendido esforços em desenvolver biocombustíveis que possuem a capacidade de substituir parcialmente ou totalmente os combustíveis fósseis, como o diesel [1].

Nesta perspectiva, o biodiesel caracteriza-se como um biocombustível atrativo, devido a possibilidade de ser misturado com diesel sem nenhuma modificação, além de ser considerado ecologicamente limpo e de contribuir para a redução da emissão de gases poluentes [2]. Sua produção se dá a partir de matérias-primas vegetais, como óleo de soja, milho, algodão, entre outros, e também a partir de gorduras animais [3].

Além das matérias-primas supracitadas, destaca-se a utilização de óleos residuais, oriundos dos processos de

fritura, na produção do biodiesel. Neste aspecto, a destinação de tal matéria-prima para a produção de biodiesel torna-se uma boa alternativa, uma vez que conta com o reuso de resíduos que seriam descartados de forma errônea, a contribuir para a poluição de rios e lagos, ocasionando uma série de complicações futuras. Ainda é válido ressaltar que o uso de matérias-primas residuais contribui para a diminuição do custo final do biodiesel, já que cerca de 80% do custo da sua produção provém da matéria-prima utilizada [4].

Tradicionalmente o biodiesel é produzido através das reações de transesterificação e esterificação. A transesterificação consiste na reação entre o óleo vegetal e o álcool para a formação do éster mais glicerol, já a esterificação é a reação do ácido graxo mais o álcool para a produção da água mais o éster. A combinação das reações de esterificação e transesterificação também é muito utilizada, esse processo é chamado de TES, transesterificação e esterificação simultânea [5]. Sua

ocorrência está diretamente relacionada com a matéria-prima utilizada, em especial o óleo residual de soja sofre mudanças químicas durante o processo de aquecimento como reações termolítica, oxidativas e hidrolíticas, logo esses óleos possuem maior teor de ácidos graxos livres que possibilitam a ocorrência da reação TES [6]. Esses processos se destacam por características como simplicidade, baixo custo e eficiência de produção [7].

As reações para obtenção do biodiesel podem ocorrer sem adição de catalisadores, porém devido a fraca acidez dos ácidos carboxílicos é necessário muito tempo para alcançar o equilíbrio, por isso são utilizados catalisadores, elemento que aceleram a reação [8].

Nos últimos anos, a catálise heterogênea tem se destacado pelo fato de nesse processo se utilizar um catalisador sólido que por sua vez, não se mistura aos demais reagentes facilitando a separação do catalisador, assim possibilitando sua reutilização [2,9].

Constantes discussões na literatura internacional evidenciam os materiais que podem ser utilizados como catalisador heterogêneo de forma que este seja renovável e reutilizável, como por exemplo, óxido de cálcio extraído da casca do ovo [10], resíduo de cimento [11], ferritas magnéticas [12] e argilas [13]. As ferritas magnéticas têm se destacado por várias razões, dentre elas, simplicidade no seu método de síntese, propriedades químicas e físicas que garantem seu bom desempenho durante a reação, e especialmente, propriedades magnéticas que favorecem a separação magnética do catalisador [12].

O óxido de ferro na forma da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possui estrutura de ferrita espinélio invertido e de acordo com Jian et al. [14] esse material possui maior quantidade de vacância nos sítios octaédricos que são os mais ativos cataliticamente pelo fato de estarem localizados na parte mais externa da estrutura e também possuem maior comprimento da ligação Fe-O, que está relacionada com aumento da atividade catalítica.

Na literatura é possível encontrar algumas pesquisas desenvolvidas a respeito utilização da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como suporte catalítico, são exemplos Duman e colaboradores [15] que produziram nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) via um novo método descrito por Venkateswarlu [16] com o objetivo de coletar algas prejudiciais à qualidade da água que comprometem a vida marinha, e assim produzir nanopartículas híbridas (algas+ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para uso como catalisador na produção de biodiesel resultando em uma conversão de 82,4% nas condições catalíticas adotadas. Krishnan, Pua e Jaafar [17] estudaram a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como suporte catalítico para biomassa na produção de biodiesel resultando em uma conversão de 87,32% nas condições catalíticas adotadas, os autores também destacaram que o uso da maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como suporte magnético promoveu uma recuperação fácil e simples do catalisador.

As ferritas são estruturalmente classificadas em espinélio, granada e hexaferritas. Nos últimos anos as ferritas hexagonais tem chamado atenção dos pesquisadores por serem uma classe de óxidos de ferro

com simetria hexagonal e possuem propriedades magnéticas únicas como alta permeabilidade, baixa coersividade e anisotropia cristalina que favorece a magnetização no eixo c, por isso também, tem sido aplicada na catálise como suporte catalítico como visto em vários estudos, dentre eles o de Sulaiman e colaboradores [18] que produziram a hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) pelo método sol-gel para aplicá-la como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel por reação de esterificação utilizando ácido palmítico e álcool metílico nas condições reacionais de razão molar óleo:álcool 1:15, 2% de catalisador, temperatura de 120°C e tempo de 2 horas, gerando uma conversão de 91,7%. El-Batal et al. [19] sintetizaram hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) pelo método auto combustão de citrato sol gel para imobilizar a lipase *Aspergillus niger*. O biodiesel foi obtido por transesterificação com óleo de soja residual e álcool metílico nas condições de 5% de catalisador, 45°C, razão óleo: álcool 1:4 que resultou em 90% de conversão. Os autores destacaram que principal vantagem da utilização de materiais magnéticos é a possibilidade de reutilizar o sistema hexaferrita-lipase sem qualquer tratamento com perda catalítica de 17% após 5 ciclos.

Dentre as inúmeras técnicas de síntese existentes para a produção de ferritas, a reação de combustão tem se destacado por ser um processo simples, rápido, econômico, que não exige uso de reagentes caros e tóxicos e promove a obtenção de pós cerâmicos com característica nanométrica [12,20].

Apesar dos resultados promissores não foi encontrado na literatura trabalhos que reportem a utilização da maghemita e/ou da hexaferrita de bário tipo Z aplicadas diretamente como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Diante da necessidade de estudos para analisar o comportamento catalítico desses materiais, o objetivo desse trabalho é sintetizar o compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ via reação de combustão em escala piloto e testá-lo como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, a partir das reações de TES metílico do óleo residual e transesterificação do óleo de soja.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados nitrato de ferro (Vetec, P.A.), nitrato de bário (Vetec, P.A.), nitrato de cobalto (Vetec, P.A.) e ureia (Vetec, P.A.) para a síntese do pó cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ via reação de combustão. Todos os reagentes com grau de pureza 98-99%.

2.1. Síntese do compósito

A síntese do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ foi realizada a partir da estequiometria da hexaferrita de bário tipo Z. A proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecidos pela estequiometria da reação de

acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos [21]. Desta forma, mistura de nitratos metálicos com o combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico de aço inox com capacidade de 20g/batelada, projetado para síntese de combustão em escala piloto [22]. Durante a síntese de reação de combustão, a temperatura de reação foi aferida em intervalos de tempo de 5 em 5 segundos, de forma online, utilizando um pirômetro infravermelho de marca Raytek, modelo RAYR3I \pm 2°C. O tempo de síntese foi aferido utilizando um cronômetro digital de marca Technos. Como produto da reação, obteve-se a ferrita na forma de flocos, a qual foi desaglomerada em um almofariz e peneirada em malha ABNT 325 mesh (44 μ m). O produto foi o pó cerâmico magnético γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ está ilustrado na Figura 1.



Figura 1 – Compósito cerâmico magnético γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ na presença de um ímã.

2.2. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox com agitação magnética, a uma temperatura de 180°C, razão molar óleo:álcool de 1:25, com 3% de catalisador e duração 1 hora, utilizando metanol nas reações de TES metílica do óleo residual de soja e transesterificação do óleo refinado de soja comercial.

2.3. Caracterização das amostras

O produto final foi caracterizado por difração de raios X (DRX), num difratômetro de raios X, da marca Bruker, modelo D2 Phaser, com fonte de radiação CuK α , λ = 1,542 Å, numa tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, com detector 55D160, e varredura na faixa 2θ = 10° a 80°. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o software DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado pelo DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios X do pico principal da maghemita (d311).

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo VERTEX 70 ATR da marca Bruker, entre 4000 e 200 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras, a temperatura ambiente e em presença do gás nitrogênio.

A análise granulométrica foi realizada em um analisador de partículas HORIBA Scientific, modelo SZ100 series, operando na faixa de 1 a 10.000 nm.

Os produtos resultantes dos testes catalíticos foram analisados quanto a conversão em éster metílico por cromatografia gasosa usando cromatográfico VARIAN 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 2 está ilustrado o tempo em função da temperatura aferidos durante a síntese do compósito cerâmico magnético γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁.

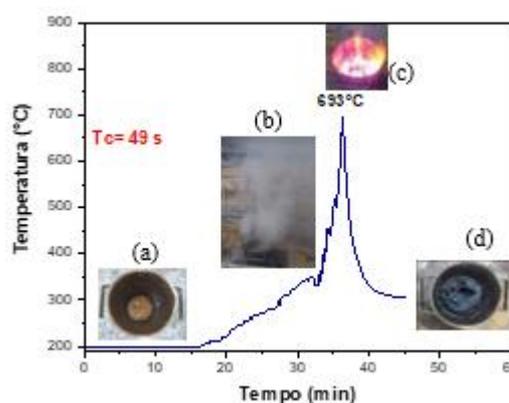


Figura 2 - Gráfico tempo versus temperatura do compósito cerâmico γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁.

Inicialmente foi realizada a mistura dos nitratos com a ureia no reator de aço inox, o qual foi colocado sobre a placa cerâmica de aquecimento com resistência elétrica em espiral (Figura 1-a). Observa-se que a temperatura de reação se mantém praticamente estável nos primeiros 15 min, aumentando progressivamente, enquanto ocorre uma alta liberação de gases como ilustrado a Figura 1(b). Em seguida, a temperatura continua aumentando até o momento que ocorre a ignição, levando a uma elevação abrupta de temperatura com o surgimento de uma chama intensa e alaranjada, alcançando uma temperatura máxima de combustão de 653°C (Figura 1c). O tempo de chama (Tc) da reação foi de 49 segundos e o tempo total da reação foi aproximadamente 46 minutos. Como produto da reação foi obtido um pó floculoso, conforme ilustrado na Figura 1(d).

A Figura 3 ilustrado o difratograma de raios X do compósito cerâmico γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁.

A formação da maghemita (γ Fe₂O₃) (Ficha padrão ICDD 00-039-1346) como fase majoritária foi confirmada, e das fases secundárias da ferrita de bário do tipo espinélio (BaFe₂O₄) (Fichas ICDD 00-025-1191 e ICDD 00-034-1060), perovskita de bário (BaFeO₃) (Ficha ICDD 00-039-0184), óxido de cobalto (Co₃O₄) (Ficha ICDD 01-078-5623), hematita (Fe₂O₃) (Ficha ICDD 01-076-9683), óxido de ferro com estrutura ortorrômbica (Fe₅O₇) (Ficha ICDD 01-085-3774) e hexaferrita de bário do tipo Z (Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁) (Ficha ICDD 01-072-8049). O compósito apresentou tamanho

de cristalito de 30,32 nm e cristalinidade de 82%, resultado semelhante foi encontrado por Solanki et al. [23] na síntese da hexaferrita tipo Z pelo método sol-gel auto-combustão.

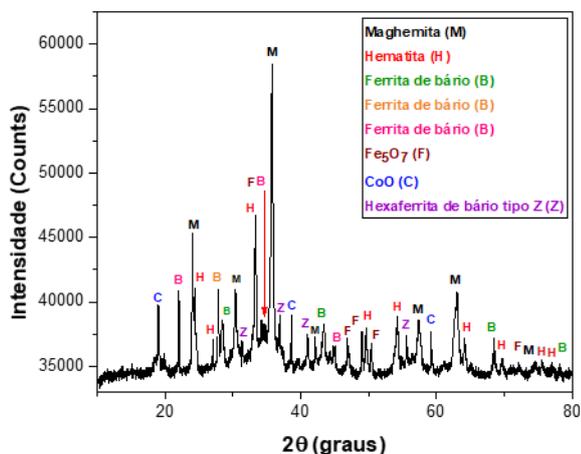


Figura 3 - Difratograma de raios x do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Na Figura 4 pode-se observar o espectro de FTIR do compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

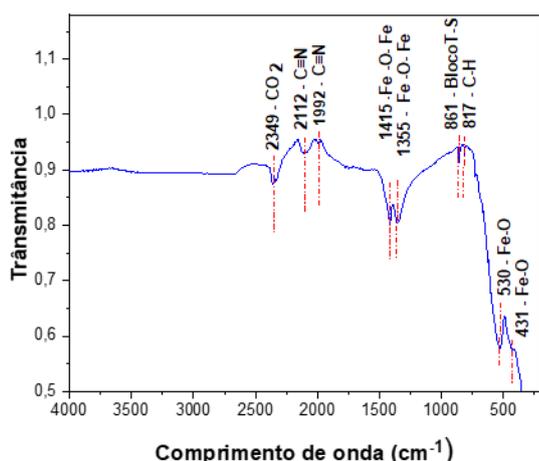


Figura 4 - Espectro de FTIR do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

As bandas de absorção nas faixas de 550-560 cm^{-1} (banda ν_1) e 425-432 cm^{-1} (banda ν_2) são intervalos atribuídas aos modos de vibração de estiramento da ligação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos para ν_1 e dos sítios tetraédricos para ν_2 [24]. A banda em 817 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração do estiramento da ligação C-H proveniente de reagentes não consumidos durante a combustão [25].

As bandas de absorção na faixa 1360-1460 cm^{-1} estão relacionadas a bandas M-O-M (Metal-Oxigênio-Metal), como Fe-O-Fe [26]. A presença de CO_2 do ar atmosférico (C=O) é caracterizada pela banda na faixa 2340-2350 cm^{-1} [27]. As bandas 2112 cm^{-1} e 1992 cm^{-1} podem estar relacionadas com estiramento do grupo C-N, proveniente de resíduo de ureia não consumida durante a reação de combustão [28]. A banda localizada

em 861 cm^{-1} pode ser atribuída a frequência vibracional dos sítios octaédricos presentes nos blocos S e T de todo o complexo da estrutura da hexaferrita do tipo Z [29].

Diante dos resultados apresentados, as bandas de FTIR confirmam a presença dos grupos espinélio maghemita e das demais fases do compósito, assim como da hexaferrita tipo Z, corroborando com os resultados reportados na análise de DRX.

Na Figura 5 encontra-se o gráfico da distribuição e tamanho de partículas do compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

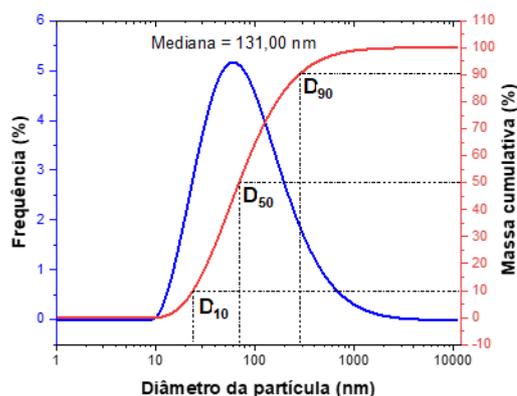


Figura 5 - Distribuição do tamanho de partículas do compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Pode-se observar uma curva de distribuição de tamanho de partícula relativamente larga, com comportamento assimétrico e monomodal. Na Tabela 1 são apresentadas as faixas de variação de tamanho de partícula do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Tabela 1 - Faixas de variação de tamanho de partícula do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Média (nm)	117,20
Moda (nm)	53,80
D10 (nm)	23,75
D 50(nm)	69,59
D 90 (nm)	289,31

O compósito apresentou uma média de tamanho de partícula de 117,2 nm com valores de D10 e D90 de 23,75 nm e 289,31 nm, respectivamente. O valor mais frequente, ou seja, a moda foi de 53,80 nm. A mediana ou D50 que fornece o valor central da distribuição foi de 69,59 nm. De acordo com a literatura referente a síntese das fases puras presentes no compósito, o tamanho de partícula da maghemita, ferrita espinélio de bário, óxido de cobalto e hexaferrita de bário tipo Z podem variar entre 45,7 nm e 5 μm , sendo a hexaferrita com tamanho de partícula maior e a maghemita com menor [30,31,32].

Pode-se inferir então que a grande variação na faixa de distribuição do tamanho de partícula deve-se

possivelmente as diferentes fases presentes no compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Além disso, na reação de combustão não é possível controlar estritamente todos parâmetros da reação, incluindo o calor gerado na reação, tal qual ocorre com os outros métodos citados, promovendo assim o aumento do tamanho de partícula.

Na Figura 6 encontra-se o resultado dos testes catalíticos do compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

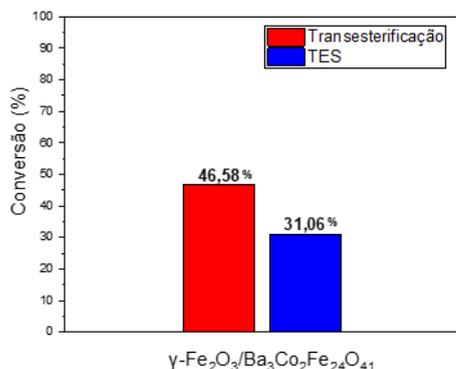


Figura 6 - Conversões catalíticas utilizando o compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ como catalisador heterogêneo.

Nota-se que o compósito cerâmico magnético foi ativo em ambas as reações, tendo maior desempenho na reação de transesterificação, 46,58%, e menor na reação de TES, 31,06%, este resultado está abaixo do relatado por Duman et al. [15] que obteve a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com tamanho médio de partícula 50 nm e conversão de 82,4% em éster metílico. Assim o desempenho catalítico do compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ pode estar relacionado ao fato da alta temperatura de síntese na reação de combustão ter favorecido o crescimento do tamanho de partícula, reduzido sua área superficial útil, acarretando em uma menor interação na interface sítios ativos do catalisador/reagente promovendo menor efetividade na ação catalítica.

Outro fator a ser considerado é a grande quantidade fases com diferentes estruturas cristalinas, essas por sua vez podem ter interferido na ação catalítica final do compósito.

Na Figura 7 está ilustrado o espectro de FTIR do biodiesel obtido a partir das reações de TES e transesterificação utilizando como catalisador heterogêneo o compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ por rota metílica.

A banda em 3008 cm^{-1} resultante da vibração do alongamento da ligação dupla cis olefina CH e as bandas em 2922 e 2852 cm^{-1} são formadas devido à vibração de alongamento assimétrico e simétrico de grupo metileno (CH_2) [33]. A formação da banda na região entre 1700 a 1800 cm^{-1} é devido ao estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ proveniente do grupo éster dos triglicerídeos. As bandas na faixa de $1417\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ ocorrem devido às vibrações oscilantes de ligações cis do CH nas olefinas. A banda em 722 cm^{-1} ocorre devido à sobreposição da vibração

do metileno (CH_2) e à vibração fora do plano das olefinas cis-dissubstituídas [34].

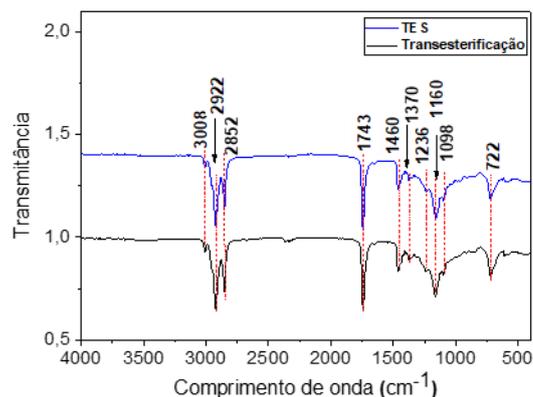


Figura 7 - Espectro de FTIR de biodiesel obtido utilizando como catalisador heterogêneo o compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

De acordo com Rosset e Perez-Lopez [35] ocorre o surgimento de banda na região de $1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ quando o éster metílico é formado. Na Figura 8 está ilustrado o espectro de FTIR do biodiesel e dos óleos de soja e residual juntamente com o produto das reações de TES e transesterificação no intervalo entre $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

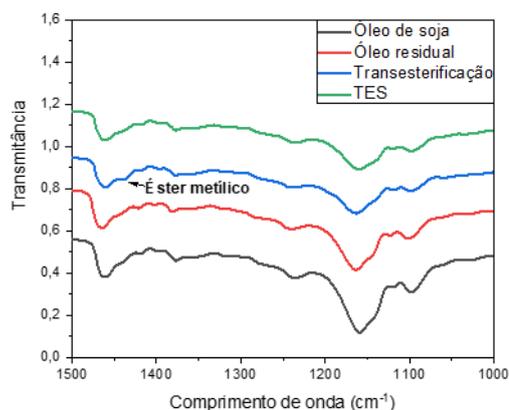


Figura 8 - Intervalo entre $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ do espectro de FTIR do óleo de soja, óleo residual, e do biodiesel produzido utilizando o compósito cerâmico $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$.

Em função da baixa conversão a banda referente ao éster metílico não foi formada completamente, é possível observar apenas o surgimento de uma fraca elevação no espectro de FTIR do biodiesel obtido por transesterificação, o qual obteve maior conversão.

4. Conclusões

O compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ foi sintetizado por reação de combustão com sucesso. O DRX do compósito apresentou maghemita como fase principal e ferrita de bário nas estruturas espinélio e perovskita, hexaferrita de bário do tipo Z, óxido de ferro de estrutura ortorrômbica,

hematita e óxido de cobalto como fases secundárias. O compósito cerâmico apresentou tamanho de cristalito de 30,32 nm e cristalinidade de 82%. Nas condições estudadas o compósito $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ apresentou melhor desempenho na reação de transesterificação do óleo de soja. Neste sentido, tem-se a necessidade de novos estudos direcionados na melhora das características superficiais do material cerâmico sintetizado para a aplicação em fins catalíticos na produção de biodiesel, contudo, espera-se contribuir para as pesquisas já em andamento nessa área.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CAPES pelo apoio financeiro, ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA/UFCEG); e a Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

Referências

- [1] Yin, Z., Zhu, L., Li, S., Hu, T., Chu, R., Mo, F., Hu, D., Liu, C., Li, B. A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: environmental pollution control and future directions. *Bioresource Technology*, p. 122804, 2020.
- [2] Mapossa, A. B., Dantas, J., Silva, M. R., Kiminami, R. H., Costa, A. C. F., & Daramola, M. O. Catalytic performance of NiFe_2O_4 and $\text{NiO} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles during biodiesel production. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 2, p. 4462-4476, 2020.
- [3] Zortea, R. B.; Maciel, V. G.; Passuello, A. Sustainability assessment of soybean production in Southern Brazil: A life cycle approach. *Sustainable Production and Consumption*, v. 13, p. 102-112, 2018.
- [4] Gebremariam, S.; Marchetti, J. Economics of biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 168, p. 74-84, 2018.
- [5] Silva, A. L.; Farias, A. F. F.; Costa, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $\text{Ni}_0,5\text{Zn}_0,5\text{Fe}_2\text{O}_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. *Cerâmica*, v. 65, p. 13-27, 2019.
- [6] 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. 105-114, 2017.
- [7] Loures, C. C.; Amaral, M. S.; Da Rós, P. C.; Zorn, S. M.; De Castro, H. F.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, v. 211, p. 261-268, 2018.
- [8] Borges, M. E.; Díaz, L. Recent Developments On Heterogeneous Catalysts For Biodiesel Production By Oil Esterification And Transesterification Reactions: A Review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, V. 16, N. 5, P. 2839-2849, 2012.
- [9] Dantas, J., Leal, E., Mapossa, A. B., Silva, A. S. A., & Costa, A. M. C. F. Synthesis, characterization and catalytic performance of mixed nanoferrites submitted to transesterification and esterification reaction using methyl and ethyl route for biodiesel production. *Revista Materia (Online)*, v. 21, n. 4, 2016.
- [10] Farooq, M.; Ramli, A.; Naeem, A.; Mahmood, T.; Ahmad, S.; Humayun, M.; Islam, M. G. U. Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera* L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 644-651, 2018.
- [11] Kumar, D.; Singh, B.; Banerjee, A.; Chatterjee, S. Cement wastes as transesterification catalysts for the production of biodiesel from Karanja oil. *Journal of cleaner production*, v. 183, p. 26-34, 2018.
- [12] Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D.; Kiminami, R.; Costa, A. M. C. F. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{NiO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020.
- [13] Đăng, T.-H.; Chen, B.-H.; Lee, D.-J. Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 79, p. 14-22, 2017.
- [14] Jian, W., Jia, R., Wang, J., Zhang, H. X., & Bai, F. Q. Iron oxides with a reverse spinel structure: impact of active sites on molecule adsorption. *Inorganic Chemistry Frontiers*, v. 6, n. 10, p. 2810-2816, 2019.
- [15] Duman, F.; Sahin, U.; Atabani, A. Harvesting of blooming microalgae using green synthesized magnetic maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles for biofuel production. *Fuel*, v. 256, p. 115935, 2019.
- [16] Venkateswarlu, S.; Kumar, B. N.; Prathima, B.; Subbarao, Y.; Jyothi, N. V. V. A novel green synthesis of Fe_3O_4 magnetic nanorods using *Punica Granatum* rind extract and its application for removal of Pb (II) from aqueous environment. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, n. 4, p. 588-596, 2019.
- [17] Krishnan, S. G.; Pua, F.; Jaafar, S. N. S. Synthesis and characterization of local biomass supported magnetic catalyst for esterification reaction. *Materials Today: Proceedings*, 2020.

- [18] Sulaiman, N. I.; Bakar, M. A.; Bakar, N. H. H. A.; Hussin, M. H. Sol-gel synthesis of barium hexaferrite and their catalytic application in methyl ester synthesis. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, p.012103, 2019.
- [19] El-Batal, A.; Farrag, A.; Elsayed, M.; El-Khawaga, A. Biodiesel production by *Aspergillus niger* lipase immobilized on barium ferrite magnetic nanoparticles. *Bioengineering*, v. 3, n. 2, p. 14, 2016.
- [20] Franco J.R, A.; Pessoni, H. V. S. Effect of Gd doping on the structural, optical band-gap, dielectric and magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, v. 506, p. 145-151, 2017.
- [21] Jain, S.; Adiga, K.; Verneker, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- [22] Costa, A.; Kiminami, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista de Propriedade Industrial-RPI*, depositada em, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012a.
- [23] Solanki, N.; Packiaraj, G.; Jotania, R. B. Effect of heat treatment on structural, magnetic and electric properties of Z-type barium cobalt hexaferrite powder. In: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ, p.24-29, 2014.
- [24] Shatooti, S.; Mozaffari, M. The effect of Zn²⁺ substitution on magnetic properties of maghemite nanoparticles, prepared by one-pot coprecipitation method at room temperature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, n. 3, p. 1891-1903, 2020.
- [25] Dilip, R.; Jayaprakash, R. Synthesis and characterization of BaFe₂O₄ nano-ferrites for gas sensor applications. *Energy, Ecology and Environment*, v. 3, n. 4, p. 237-241, 2018.
- [26] Chavan, V. C., Shirsath, S. E., Mane, M. L., Kadam, R. H., & More, S. S. Transformation of hexagonal to mixed spinel crystal structure and magnetic properties of Co²⁺ substituted BaFe₁₂O₁₉. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 398, p. 32-37, 2016.
- [27] Mozaffari, M., Shatooti, S., Jafarzadeh, M., Niyafar, M., Aftabi, A., Mohammadpour, H., & Amiri, S. Synthesis of Zn²⁺ substituted maghemite nanoparticles and investigation of their structural and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 382, p. 366-375, 2015.
- [28] Mata-Pérez, F., Martínez, J. R., Guerrero, A. L., & Ortega-Zarzosa, G. New way to produce magnetite nanoparticles at low temperature. *Adv Chem Eng Res*, v. 4, n. 1, p. 48-55, 2015.
- [29] Tholkappian, R.; Vishista, K.; Hamed, F. Factors controlling phase formation of novel Sr-based Y-type hexagonal ferrite nanoparticles. *Pramana*, v. 88, n. 2, p. 27, 2017.
- [30] Wetegrove, M.; Witte, K.; Bodnar, W.; Pfahl, D.-E.; Springer, A.; Schell, N.; Westphal, F.; Burkel, E. Formation of maghemite nanostructures in polyol: tuning the particle size via the precursor stoichiometry. *CrystEngComm*, v. 21, n. 12, p. 1956-1966, 2019.
- [31] Pawar, R. Y.; Pardeshi, S. K. Selective oxidation of styrene to benzaldehyde using soft BaFe₂O₄ synthesized by citrate gel combustion method. *Arabian journal of chemistry*, v. 11, n. 2, p. 282-290, 2018.
- [32] Liu, J.; Guo, C.; Zhang, Y. Research of crystal changing of barium hexaferrite prepared by citric acid sol-gel method. *Functional Materials Letters*, v. 10, n. 02, p. 1750001, 2017.
- [33] García-Dávila, J., Ocaranza-Sánchez, E., Sánchez, C., Ortega-Sánchez, E., Tlecuitl-Beristáin, S., & Martínez-Ayala, A. L. FTIR analysis of hydrotreated *Jatropha curcas* L. seed oil over Ni-Mo catalyst for biofuel production. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, v. 16, n. 2, p. 337-345, 2017.
- [34] Ullah, Z.; Bustam, M. A.; Man, Z. Characterization of waste palm cooking oil for biodiesel production. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v. 5, n. 2, p. 134, 2014.
- [35] Rosset, M.; Perez-Lopez, O. W. FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst. *Vibrational Spectroscopy*, v. 105, p. 102990, 2019.