

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ E $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

K. R. O. Pereira⁽¹⁾; J. Dantas⁽²⁾; A. S. Silva⁽³⁾; A. C. F. de M. Costa⁽⁴⁾

⁽¹⁾Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. E-mail: kleberonric@usp.br

⁽²⁾Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. E-mail: joeldadantas@yahoo.com.br

⁽³⁾Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Unidade Acadêmica de Tecnologia de Alimentos. E-mail: adriano_santana@yahoo.com.br

⁽⁴⁾Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. E-mail: anacristina@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

As nanopartículas magnéticas (NPM's) apresentam características químicas de ácidos ou bases de Lewis ou Brønsted e permitem seu uso em diversos processos, por exemplo, na síntese de biocombustíveis. Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar NPM's de $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ para serem utilizadas como catalisadores em reação de transesterificação via rota metílica e etílica. No preparo das amostras utilizou-se o método da reação de combustão e caracterização por DRX, FTIR e BET. A reação catalítica foi realizada em reator de alta pressão nas condições: 180 °C por 1 hora, razão molar óleo:álcool 1:12 e 2 % de catalisador. Os resultados indicam a formação da fase espinélio invertido para as amostras estudadas. Na atividade catalítica observou-se um aumento de 85 % na conversão quando se adicionou Cu^{+2} ao sistema $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com conversão de 13,9 % via rota metílica e 10,8 % via rota etílica.

Palavras-chaves: nanopartículas magnéticas; reação de combustão; atividade catalítica.

INTRODUÇÃO

Os biocombustíveis, atualmente, têm crescente destaque no mercado mundial, devido a constante preocupação com o meio ambiente, principalmente, com o aquecimento global, que segundo grande parte da comunidade científica, é proveniente da poluição do ar ocasionada pela queima dos combustíveis fósseis, florestas, fumaça liberada pela indústria, etc.

Uma característica importante dos biocombustíveis é ser proveniente da biomassa, a qual pode ser definida como toda matéria viva ou morta proveniente de

plantas, animais ou seus derivados ⁽¹⁾. Esta característica permite o uso integral de matérias-primas brutas, beneficiadas ou residuais para a produção de biocombustíveis, o que permite a redução da poluição do solo, do ar e de mananciais aquíferos, gerar um nicho de renda para comunidades carentes, agregar valor a matérias-primas de baixo valor, entre outros.

Dentre os biocombustíveis existentes, o biodiesel tem alcançado grande destaque econômico e tecnológico, pelo seu potencial em substituir o diesel de petróleo e devido a características intrínsecas, como ser biodegradável, possuir baixa emissão de gases poluentes e ser proveniente de fontes renováveis.

Tecnologicamente o biodiesel possui vantagens e desvantagens, sendo que os benefícios se sobressaem sobre suas desvantagens. Atabani *et al.* ⁽²⁾ destacam que o biodiesel pode substituir o diesel em diferentes aplicações, como em motores de combustão interna e aquecedores sem maiores modificações. Além disso, potencializa a economia dos produtores rurais e possui baixa emissão de sulfatos, compostos aromáticos e dióxido de carbono.

Comercialmente, o biodiesel é produzido por meio da reação de transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gordura animal. Estas reações são conduzidas na presença de catalisadores alcalinos ou ácidos. O uso de cada reação dependerá, principalmente, da qualidade do óleo vegetal ou da gordura animal, ou seja, do teor de ácidos graxos e do teor de água.

Na transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol podem ser usados duas classes de catalisadores, os catalisadores homogêneos e os heterogêneos. A função dos catalisadores numa reação química é acelerar a velocidade da mesma, diminuindo a energia de ativação, onde esses compostos praticamente não se transformam ao final da reação.

No processo catalítico utilizando catalisadores homogêneos, podem ser usados hidróxidos, alcóxidos ou ácidos inorgânicos. Na catálise homogênea, o catalisador permanece dissolvido no meio reacional, devendo ser removido após síntese, entretanto ele não é utilizado novamente, sendo material de descarte e provavelmente mais um agente de poluição do meio ambiente.

Contudo, no processo catalítico envolvendo catalisadores heterogêneos, os mesmos não se dissolvem no meio e de acordo com Souza *et al.* ⁽³⁾, durante a reação permanecem suportados em sólidos, de forma que podem ser recuperados. Além disso, a catálise heterogênea possibilita o uso de alcoóis de elevado peso

molecular em reação de transesterificação de óleos vegetais, e em alguns casos, conseguem alcançar altos valores de conversão em sistemas, nos quais catalisadores homogêneos são inativos ^(4, 5). Daí o interesse em substituir os catalisadores homogêneos pelos catalisadores heterogêneos, devido os procedimentos operacionais mais fáceis e a redução significativa da poluição ambiental ⁽⁶⁾.

Tal substituição vem se destacando mediante a utilização de materiais cerâmicos nanoestruturados com comportamento magnético. Entre as nanopartículas cerâmicas magnéticas, os óxidos do tipo espinélio vêm sendo usados como catalisadores devidos principalmente a estabilidade química e térmica, elevada resistência a ácidos e álcalis, alto ponto de fusão, elevada área superficial e principalmente a facilidade de recuperação por ser um material fortemente atraído por um ímã.

Diante o exposto, este estudo objetiva sintetizar catalisadores heterogêneos a base de NPM's de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por meio do método de reação de combustão, visando sua utilização no processo de transesterificação via rota metálica e etílica do óleo de soja para obtenção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODO

Para a síntese das amostras foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de ferro nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos ⁽⁷⁾, de forma que foi estabelecida a estequiometria da fase de interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e do combustível foi submetida ao aquecimento direto em uma resistência espiral acoplada em uma base cerâmica como suporte. As amostras foram sintetizadas por reação de combustão usando reator com capacidade de produção em bateladas de 10 g ⁽⁸⁾. As composições foram obtidas visando avaliar o efeito da substituição de 0,3 mol de íons de Cu^{2+} por íons de Ni^{2+} nas características estruturais, morfológicas e catalíticas.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por:

Difração de Raios X - DRX: a análise de difração de raios X foi conduzida em um difratômetro de raios X da Shimadzu modelo XRD-6000 (radiação CuK). Com as curvas de difração de raios X determinaram-se as fases presentes nas amostras, à cristalinidade, os parâmetro de rede e o tamanho de cristalito [obtido a partir do pico de maior intensidade do plano (311)].

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, com o auxílio do pacote Dxta v 2.6 (Crystallinity) do programa computacional XRD 6000. O tamanho médio de cristalino foi calculado a partir da linha de alargamento do pico de maior intensidade (311) obtida das curvas de raios X, por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino utilizando a equação de Scherrer (A), de acordo com Klung e Alexander ⁽⁹⁾.

$$D = \frac{K\lambda}{(\beta_c - \beta_s)\cos\theta} \quad (A)$$

Em que:

D = tamanho do cristal na solução sólida (nm);

K = equivale 0,89 (para partícula esférica);

β_c e β_s = larguras dos picos a meia altura (em rad) da amostra e do padrão, respectivamente;

λ = comprimento de onda do raio X (1,54 Å do cobre) usado pelo equipamento;

θ = ângulo de difração (em graus) do plano cristalino (hkl).

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR: a análise foi realizada em pastilha de brometo de potássio (KBr) como suporte para a amostra em equipamento espectrômetro Perkin Elmer modelo 400 FT-IR/FT-NIR, com varredura entre 500 e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. As pastilhas foram obtidas mediante diluição das amostras, previamente secas em estufa a 110 °C por 3 horas, em brometo de potássio (KBr) na concentração de 2 % em massa.

Análise Textural: a análise textural das NPM's sintetizadas foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da *Quantachrome* modelo Nova 3200e, com as seguintes condições: as amostras foram secas em estufa sem circulação de ar a 150 °C por 12 horas e posteriormente, sob vácuo no equipamento, a 300 °C por 3 horas. Com a análise obteve-se as isotermas de adsorção/dessorção, área superficial específica, o volume de poros (total e de microporo), o diâmetro de poros.

Reação de transesterificação: a reação foi conduzida em reator de aço inox com agitação a temperatura de 180 °C razão molar óleo:álcool de 1:12, com 2 % de catalisador por 1 hora. O produto resultante foi analisado quanto a conversão (C) em éster metílico e etílico, por cromatografia a gás usando um cromatográfico VARIAN 450c com detector de ionização de chama (FID) - (*Flame Ionization Detection*) em uma coluna capilar curta DB1 da *J&W Scientific*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 encontram-se apresentadas as curvas de difração de raios X das nanopartículas magnéticas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

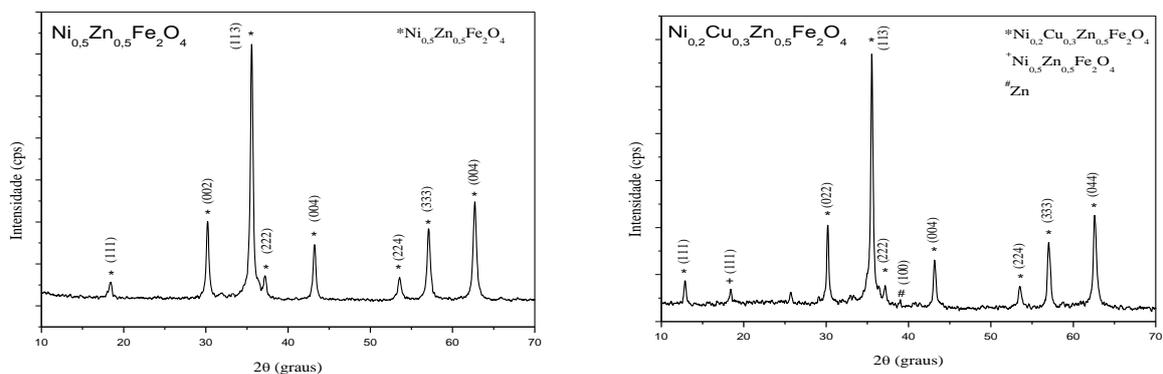


Figura 1 – Curvas de DRX das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Diante destes resultados verificou-se a formação apenas da fase espinélio invertido, evidenciada pelo aparecimento do pico principal $2\theta = 35,5^\circ$, para os sistemas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ cujas fichas padrões são representadas por JCPDS 52-0278 e 4-0831. Para amostra dopada com 0,3 mol de Cu^{2+} surgiu à presença de pico em $2\theta = 13^\circ$, que também se refere a um pico

característico da ferrita do espinélio inverso, identificado pela ficha cristalográfica JCPDF 08-0234.

Observa-se que as curvas de difração apresentaram-se semelhantes, tanto na amostra sem dopagem e dopada, indicando que a adição de cobre causou substituições parciais deste íon em posições que seriam ocupadas por níquel na estrutura do espinélio inverso, sem ultrapassar o limite de solubilidade, comprovando a substituição entre os íons de Cu^{2+} e Ni^{2+} pelos sítios octaédricos de coordenação 6. A literatura reporta que como estes íons possuem mesmo tipo de estrutura cristalina, eletronegatividade próximas, mesma valência e diferença de raio iônico inferior a 15% a solubilidade completa é facilmente estabelecida ⁽¹⁰⁾.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados referentes ao tamanho de cristalito (t_c), o plano (hkl) e largura a meia altura (FWHM).

Tabela 1 – Resultados da temperatura máxima de combustão, tamanho de cristalito e largura a meia altura das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Amostra	hkl¹	t_c (nm)²	FWHM³ (° - graus)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	113	26	0,3412
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	113	32	0,2819

¹Plano de reflexão utilizado no cálculo do tamanho de cristalito; ²tamanho de cristalito; ³Full-width at half-maximum.

O tamanho de cristalito (t_c), calculado pela equação de Scherrer a partir da largura a meia altura (*Full-width at half-maximum* - FWHM) para ambas as amostras forma inferior a 50 nm, indicando que os sistemas sintetizados são nanométricos. Estes resultados estão correlacionados diretamente com os valores FWHM, isto é, à medida que os valores de FWHM se elevam o tamanho de cristalito da amostra tende a diminuir. Porém, o aumento do tamanho de cristalito com a adição do cobre é consequência da característica deste elemento química na reação de combustão, pois sua substituição pelos íons de níquel causa uma elevação na temperatura de combustão, conseqüentemente maior temperatura de combustão maior energia motriz para crescimento dos cristais. Este comportamento do aumento da temperatura de combustão com a adição de íons de cobre foi reportado por Dantas *et al.* ⁽¹¹⁾.

Na Figura 2 apresentam-se os espectros de infravermelho das nanopartículas magnéticas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

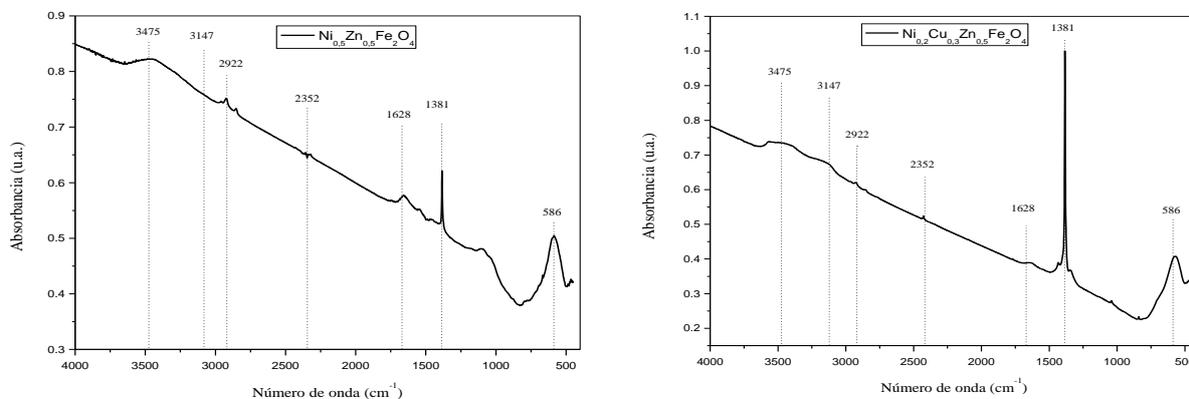


Figura 2 – Espectro de infravermelho das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Com base nestes resultados verificou-se a presença das bandas vibracionais 569, 1381, 1628, 2352, 2922, 3147 e 3457 cm^{-1} para ambas as amostras de nanopartículas magnéticas.

A banda vibracional a 569 cm^{-1} é atribuída ao estiramento intrínseco de Fe-O no sítio tetraédrico. As demais bandas vibracionais são atribuídas a presença do íon NO_3^- (1381 cm^{-1}), a água adsorvida (1628 e 3475 cm^{-1}) e resíduo de carbono proveniente do agente complexante (ureia).

No tocante as bandas vibracionais referentes ao estiramento intrínseco de Fe-O- observados nos espectros em comprimento de onda 586 cm^{-1} e 569 cm^{-1} , para as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, respectivamente, observou-se uma variação nestes valores. Estes desvios se devem, conforme descrito por Shirsath *et al.* ⁽¹²⁾, às diferentes distâncias da ligação Fe-O nos sítios tetraédricos e octaédricos para cada amostra. Os autores ainda relatam que esta variação, pode estar relacionada às condições da reação, tamanho de grão, a densidade do material e a presença de agente dopante, como é o caso da amostra dopada com Cu^{2+} .

Na Figura 3 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das nanopartículas magnéticas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

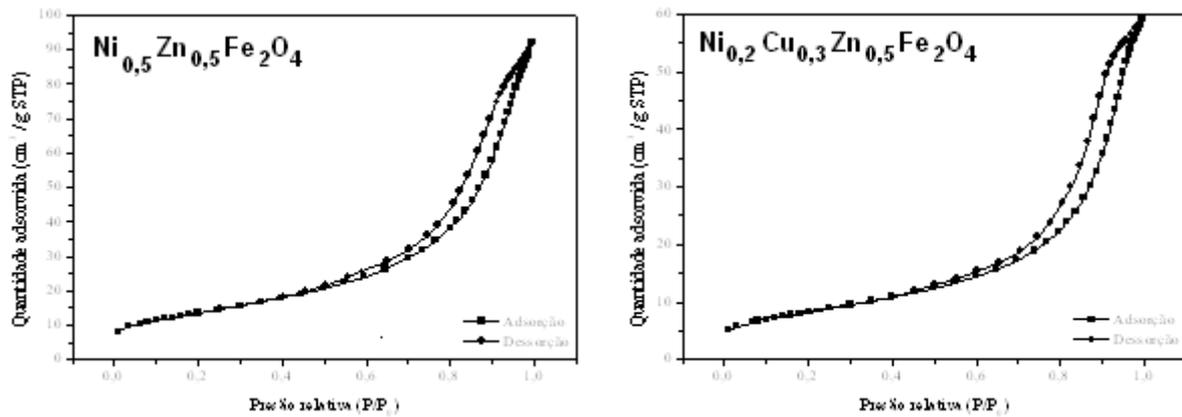


Figura 3 - Isotermas de adsorção e dessorção das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Segundo classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry* ⁽¹³⁾, as amostras $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentam perfis de isoterma do tipo IV, de acordo com este tipo, sugere-se material com característica mesoporosa com raio de poros variando entre 10 e 250 Å. Todas as amostras sintetizadas apresentaram histerese do tipo H3, estando normalmente associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda ⁽¹⁴⁾. Observou-se ainda que a dopagem de cobre na ferrita não interferiu no comportamento das curvas de adsorção/dessorção.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poro das nanopartículas magnéticas $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabela 2 - Valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poro das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Amostra	A_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	D_p (nm)
$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	48,88	0,1355	10,985
$\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	29,89	0,0882	11,313

* A_{BET} - área superficial específica; V_p - volume de poro; D_p - diâmetro de poro.

Observa-se através da Tabela 2, que a amostra $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foi a que apresentou maior área superficial, sendo esta de $48,88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Já a amostra dopada com cobre, apresentou área superficial de $29,89 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tendo-se uma redução de

38,85 % com a adição do cobre. Observou-se que o volume de poro apresentou a mesma tendência, ou seja, redução no seu valor com a dopagem da amostra. Estes resultados também podem ser explicados, considerando o fato que as amostras dopadas com cobre apresentam maior temperatura de combustão, o que favorece ao maior crescimento dos cristais, conseqüentemente maior tamanho de partícula e formação de aglomerados formados por partículas pré-sinterizada, o que produz um produto com menor porosidade interpartículas, causando a redução da área de superfície. Efeito este reportado por Dantas *et al.* ⁽¹⁵⁾.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos obtidos pelas nanopartículas magnéticas $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ quando aplicadas na reação de transesterificação metílica e etílica do óleo de soja.

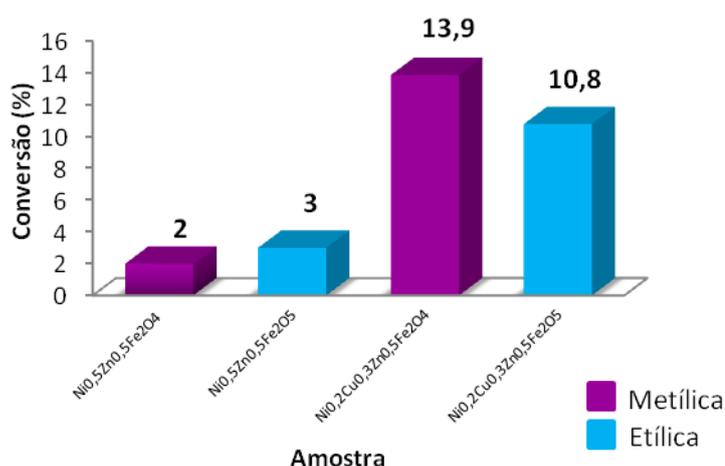


Figura 4 – Resultados dos testes catalíticos das nanopartículas magnéticas sintetizadas.

Ao observarmos os resultados obtidos a partir dos testes catalíticos realizados com as nanopartículas magnéticas em reação de transesterificação, apresentados na Figura 4, verifica-se que a conversão apresentada pela amostra $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi de 2 e 3 %, via rota metílica e etílica, respectivamente.

Quando se utilizou a amostra $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, os resultados de conversão apresentados chegaram a 13,9 e 10,8 %, via rota metílica e etílica, respectivamente.

Apesar da baixa conversão apresentada pela amostra dopada com cobre, verificou-se um incremento de 85 % quando a reação foi conduzida via rota metílica e 72 % para reação via rota etílica em relação a amostra sem dopagem.

Em pesquisa de literatura tem-se como exemplo o trabalho desenvolvido por Xue *et al* ⁽¹⁶⁾, que utilizou catalisador heterogêneo do tipo CaFe_2O_4 em reação de transesterificação metílica dos óleos soja e pinhão-manso, os autores obtiveram conversões de 85,4 e 83,5 %. Provavelmente este aumento na conversão, quando comparado ao estudo apresentado, deve-se ao fato das condições reacionais terem sido completamente diferentes ao aqui proposto, pois os autores utilizaram 4 % de catalisador, razão molar de 1:15 e conduzida em sistemas de autoclave a alta pressão.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados foi possível concluir que a síntese por combustão foi eficiente na obtenção das nanopartículas magnéticas do tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pois esta apresentou as fases esperadas e material com características nanométricas. A amostra dopada com cobre permaneceu com as características estruturais de espinélio inverso.

Verificou-se que ao adicionar cobre na estrutura do material de partida, observou-se aumento significativo da conversão do óleo de soja em biodiesel, sendo o melhor resultado apresentado ao ser realizada reação via rota metílica, sendo de 13,9 %. Estudo mais aprofundados devem ser realizados, porém os catalisadores nas condições testadas revelaram-se promissores para uso na reação de transesterificação metílica do óleo de soja.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa Nacional de Pós Doutorado da CAPES, ao CNPq e ao Inct-INAMI pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 - DEPHE, P.L.; FUKUOKA, A. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis. **ChemSusChem**. v. 1, p. 969, 2008.

- 2 - ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.; BADRUDDIN I. A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; MEKHILEF, S. A. comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070-2093, 2012.
- 3 - SOUZA, J. K. D.; FILHO, P. F. A.; SILVA, D. I. O.; LIRA, B. F.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para transesterificação. In: **I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**, João Pessoa - PB, 2010.
- 4 - HE, J.; SCHOENUNG, J. M. Nanostructured coatings. **Materials Science and Engineering A**, v. 336, p. 274–319, 2002.
- 5 - SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.
- 6 - SCHUCHARDT, U. L. F. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. In: **II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas**, 2006.
- 7 - JAIN, S. R.; ADIGA, K. C., PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel – oxide mixture. **Combustion and Flame**, 40, p. 71-79, 1981.
- 8 - COSTA, A. C. F. M. e 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. Depósito de patente. Revista de Propriedade Industrial – RPI, depositada em 25/01/2012, nº BR 10 2012 002181-3.
- 9 - KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.
- 10 - CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. Editora LTC, 8ª edição. 817p., 2012.
- 11 - DANTAS, J.; SILVA, A. S.; SANTOS, P. T. A.; SANTOS, J. R. D.; BARBOSA, D. C. MENEGHETTI, S. M. P.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of catalyst $Ni_{0.4}Cu_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. In: PTECH, 2011.

- 12 - SHIRSATH, S. E.; TOKSHA, B. G.; KADAM, R. H.; PATANGE, S. M.; MANE, D. R.; JANGAM, G. S.; GHASEMI, A. Doping effect of Mn^{2+} on the magnetic behavior in Ni-Zn ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1669-1675, 2010.
- 13 - IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol. 2, Nº 2, 1976.
- 14 - FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- 15 - DANTAS, J. **Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas ni-zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel**. Dissertação de Mestrado-Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
- 16 - XUE, B-J; LUO, J.; ZHANG, F.; FANG, Z. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic $CaFe_2O_4$ / $Ca_2Fe_2O_5$ -based catalyst. *Energy*, p. 1-8, 2014. *Article in press*.

SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ AND $Ni_{0.2}Cu_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ TO OBTAIN BIODIESEL

ABSTRACT

The magnetic nanoparticles (MNP's) have chemical characteristics of acids or bases and Lewis or Brønsted allow its use in various processes, for example, in the synthesis of biofuels. The aim of this study to synthesize NPM's $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ and $Ni_{0.2}Cu_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ to be used as catalysts in the transesterification reaction methyl and ethyl route. In preparing the samples we used the method of combustion reaction and characterization by XRD, FTIR and BET. The catalytic reaction was conducted in a high pressure reactor conditions: 180 °C for 1 hour, oil molar ratio: 1:12 alcohol and 2 % catalyst. The results indicate the formation of inverted spinel phase for the studied systems. On catalytic activity we observed a 85 % increase in conversion when Cu is added to $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ system with conversion of 13.9 % methyl route and 10.8 % ethyl route.

Keywords: magnetic nanoparticles; combustion reaction; catalytic activity.