



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE
ESTRÔNCIO SUPORTADO EM PARTÍCULAS
MAGNÉTICAS EM REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU**

Carla Martins Fontinele

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Orientador

Teresina - PI

2017

Universidade Federal do Piauí
Centro de Ciências da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE
ESTRÔNCIO SUPORTADO EM PARTÍCULAS
MAGNÉTICAS EM REAÇÕES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Inorgânica).

Carla Martins Fontinele

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Orientador

Teresina - PI

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial do CCN

F684s Fontinele, Carla Martins.

Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do óxido de estrôncio suportado em partículas magnéticas em reações de transesterificação do óleo de babaçu / Carla Martins Fontinele. – Teresina, 2017.

90 f. il. color

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura.

1. Química Inorgânica. 2. Suporte Magnético. 3. Óxido de Estrôncio. 4. Óleo de babaçu. I. Título.

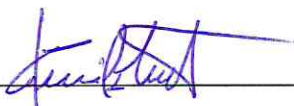
CDD 546

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO SUPORTADO EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS EM REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU

Carla Martins Fontinele

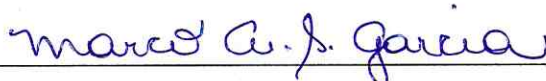
Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Inorgânica.

Aprovada por:



Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura (Orientador/Presidente)

Universidade Federal do Piauí – UFPI



Dr. Marco Aurélio Suller Garcia

Universidade Estadual de São Paulo - USP



Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante

Universidade Estadual do Piauí - UESPI

Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães

Universidade Federal do Piauí – UFPI

(Suplente)

Teresina, 21 de novembro de 2017.

À Deus,

Aos meus pais, Antônio Vaz e Cléia,

Aos meus irmãos, Cibele, Daniel, Júnior e Norma,

A minha sobrinha Isabela,

Ao meu amor, Rafael Antônio.

AGRADECIMENTOS

“Deem graças ao Senhor porque ele é bom, e seu amor dura para sempre” (1 Crônicas 16:34). Quero expressar meus agradecimentos, ao meu amor, eterno pai, meu *Deus*, pois sua presença se fez real em minha vida, porque muitas vezes me faltaram forças, desanimei, entristeci, mas Ele me deu forças para continuar e completar mais esta fase, com muita satisfação, alívio e alegria, pois Ele é a minha força e meu escudo. Deus me guiou durante esta longa caminhada, pois não há nada que Ele não faça ou não possa fazer por aqueles que os amam. É o Deus impressionante que cuida de todas as áreas das nossas vidas.

Aos meus pais, Antônio Vaz e Cléia, pelos ensinamentos, dedicação, cuidado e paciência. Tudo o que conquistei e sou hoje, devo a eles. Obrigada por me darem sempre carinho, apoio e amor. Deus me ama muito e me deu vocês como presente, não poderia ter pais melhores, sou eternamente grata por ter vocês em minha vida, amo muitíssimo vocês.

Aos meus irmãos amados, mais que especiais, Cibele, Daniel, Júnior e Norma, pelo olhar transbordando amor, companheirismo, paciência, amizade e carinho. Vocês são muito importantes, uma benção ter vocês em minha vida.

À minha sobrinha amada, Isabela Giovana, pelos momentos de alegria, brincadeiras e por fazer minha vida mais feliz, por muitas vezes aliviar meu estresse, com seu sorriso lindo e com suas travessuras.

Ao meu amor, Rafael Antônio, pelo companheirismo, compreensão, incentivo aos estudos por sempre se fazer presente, dando amor, força, amizade e orando. Você é muito importante para mim, uma riqueza, agradeço a Deus por ter você em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura, primeiramente por ter-me aceitado no seu grupo, por ser um paizão científico, dando-me oportunidade, sempre muito

paciente e compreensivo. Obrigada pelas orientações, ensinamentos e contribuições, durante todo esse tempo de convivência e de muita aprendizagem.

Aos meus amigos (do laboratório para a vida), Itaciara Melo, Jefferson Magalhães, Karla Ribeiro, Marco Aurélio, Laíse Nayra e Roberta Ionara, pelo apoio, companheirismo, amizade, aprendizado, momentos de descontração, brincadeiras, muitas risadas.

Ao Dr. Marco Aurélio Suller, pela amizade, conselhos, paciência, aprendizado, contribuições e por se prontificar em ajudar sempre.

Ao Dr. Gilvan Moreira Paz, pela cooperação, ensinamentos e disposição.

Aos amigos do LBM, Bernado Ferreira, Daine Fossatti, Diego Botelho, Jesus Duarte, Leane Silva, Milton Falcão e Wiury Chaves, pelos momentos de descontração no laboratório e ensinamentos valiosos.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, pelas enormes contribuições e disponibilidade para avaliação deste trabalho de mestrado.

A FAPEPI, pela bolsa concedida.

RESUMO

FONTINELE, C. M. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do óxido de estrôncio suportado em partículas magnéticas em reações de transesterificação do óleo de babaçu** 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

A atividade de um catalisador magnético heterogêneo foi estudada em detalhes na pesquisa aqui apresentada. O catalisador óxido de estrôncio (SrO)/ferrita de manganês (MnFe_2O_4) foi sintetizado em etapas sequenciais; o SrO foi obtido pela decomposição do SrCO_3 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h e, em seguida, impregnado em um suporte magnético MnFe_2O_4 , o qual foi sintetizado pelo método de co-precipitação usando cloreto de ferro (III) e cloreto de manganês. O catalisador foi utilizado em reações de transesterificação de óleo babaçu para a produção de biodiesel, com rendimento de 72% quando aplicado em uma proporção molar SrO/ MnFe_2O_4 de 5:1. O catalisador foi otimizado através de vários parâmetros de reação, sendo que suas melhores condições foram: porcentagem de catalisador de 4% em relação ao óleo, proporção molar álcool/óleo de 9:1, tempo de reação de 4 h e temperatura de 65°C . Foram estudadas as possibilidades de reutilização do catalisador em ciclos de reação. Para a caracterização do material, técnicas de VSM, MEV, TGA, DRX e FTIR foram utilizadas.

Palavras chave: Ferrita de manganês, óxido de estrôncio, suporte magnético, transesterificação, óleo de babaçu.

ABSTRACT

FONTINELE, C. M. **The synthesis, characterization and study of the catalytic activity of the strontium oxide supported on magnetic particles for transesterification reaction of babassu oil** 2017. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

The activity of a heterogeneous magnetic catalyst was studied in details in the work presented herein. The strontium oxide (SrO)/ferrite of manganese (MnFe_2O_4) catalyst was synthesized in sequential steps; SrO was obtained by decomposing SrCO_3 at 1100°C for 5 h and then impregnated onto a magnetic support MnFe_2O_4 synthesized by the co-precipitation method using Iron(III) chloride and manganese chloride. The catalyst was used in transesterification reactions of babassu oil for the production of biodiesel with 72% yield when applied in a 5:1 SrO/ MnFe_2O_4 molar ratio. The catalyst was optimized through several reaction parameters, and its best conditions were: catalyst percentage of 4% in relation to oil, alcohol/oil molar ratio of 9:1, reaction time of 4 h and temperature of 65°C . For characterization of the material, VSM, TGA, DRX and FTIR techniques were used.

Keywords: Ferrite of manganese, strontium oxide, magnetic support, transesterification, babassu oil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Método Brunauer-Emmett-Teller

CG - FID – Cromatografia gasosa acoplada com detector de ionização em chama

DRX – Difração de raios X

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

SFs – Ferritas de Espinélio

TG – Análise Termogravimétrica

VSM – Magnetômetro de Amostra Vibrante

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Classificação das ferritas quanto ao arranjo cristalino.....	26
TABELA 2. Lista de reagentes.....	50
TABELA 3. Otimização das condições da reação de transesterificação.....	54
TABELA 4. Magnetização de saturação da ferrita de manganês relacionadas a literatura.....	66
TABELA 5. Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu usado neste trabalho.....	73
TABELA 6. Diferentes catalisadores preparados.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da estrutura representativa da ferrita do tipo espinélio.....	24
Figura 2. Representação esquemática do alinhamento dos spins eletrônicos de um material diamagnético (a) e paramagnético (b), na ausência e na presença de um campo magnético externo.....	30
Figura 3. Representação do acoplamento entre os spins eletrônicos nos diferentes tipos de comportamento magnéticos: (a) ferromagnético; (b) antiferromagnético; (c) ferrimagnético.....	32
Figura 4. Curva de Histerese de um material ferromagnético.....	33
Figura 5. Curvas de magnetização para um material magnético mole e duro.....	35
Figura 6. Matérias-primas de origem vegetal e animal utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil e que apresentam bons rendimentos percentuais de óleo.....	39
Figura 7. Babaçu e seus componentes: (a) epicarpo, (b) mesocarpo, (c) endocarpo e (d) amêndoa.	40
Figura 8. Reação de transesterificação de triglicerídeos.	42
Figura 9. Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de ferrita de manganês.....	51
Figura 10. Modelo representativo do sistema utilizado para reação de transesterificação	53
Figura 11. Difratoograma de raios X do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C.....	59
Figura 12. Análise termogravimétrica do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C.....	60
Figura 13. Espectro vibracional na região do infravermelho do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C.....	61
Figura 14. Difratoograma de raios X da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C.....	62
Figura 15. Espectro vibracional na região do infravermelho d a MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C.....	64
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura da MnFe ₂ O ₄	65
Figura 17. Curva de magnetização da MnFe ₂ O ₄	66

Figura 18. Isoternas de adsorção e dessorção de nitrogênio da $MnFe_2O_4$ calcinada a 500 °C	67
Figura 19. Difratoograma de raios X do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	68
Figura 20. Análise termogravimétrica do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	69
Figura 21. Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	70
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	71
Figura 23. Curva de magnetização do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	72
Figura 24. Efeito da porcentagem do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	74
Figura 25. Efeito da razão molar álcool/óleo do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	75
Figura 26. Efeito da proporção do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	77
Figura 27. Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$ reutilizado.....	78
Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador no primeiro ciclo de reutilização.....	79

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 2	20
OBJETIVOS	20
2.1 GERAL	21
2.2 ESPECÍFICOS	21
CAPÍTULO 3	22
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1.1 Estrutura Cristalina.....	23
3.1.2 Magnetismo.....	26
3.1.3 Propriedades Magnéticas.....	29
3.1.4 Biodiesel.....	36
3.1.5 Matérias-primas para a produção do biodiesel.....	38
3.1.6 Óleo de babaçu.....	40
3.1.7 Catalisadores na reação de transesterificação	41
3.1.8 Reação via catálise básica	43
3.1.9 Reação via catálise ácida.....	45
3.1.10 Método de síntese.....	47
CAPÍTULO 4	49
PARTE EXPERIMENTAL	49
4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE DO CATALISADOR	51
4.2.1. Síntese da $MnFe_2O_4$	51
4.2.2 Síntese do óxido de estrôncio.....	52
4.2.3 Preparo do catalisador $SrO/MnFe_2O_4$	52
4.3 ESTUDOS CATALÍTICOS.....	52
4.3.1 Reação de transesterificação	52
4.3.2 INSTRUMENTAÇÃO.....	54
4.3.3 Difração de raios X (DRX)	54
4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)	55
4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	55
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	55

4.3.7 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM).....	55
4.3.8 Análise Brunauer-Emmet Teller (BET)	56
CAPÍTULO 5.....	57
RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO	58
5.1.1 – Difratoograma de raios X do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C.....	58
5.1.2 – Análise termogravimétrica do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C	60
5.1.3 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do SrCO ₃ calcinado a 1100 °C.....	61
5.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MnFe ₂ O ₄	62
5.2.1 – Difratoograma de raios X da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C.....	62
5.2.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C	63
5.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C.....	64
5.2.4 – Magnetômetro de amostra vibrante da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C.....	65
5.2.5 – Medida da área superficial da MnFe ₂ O ₄ calcinada a 500 °C	67
5.3 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR SrO/MnFe ₂ O ₄	68
5.3.1 – Difratoograma de raio X do SrO/MnFe ₂ O ₄	68
5.3.2 – Análise termogravimétrica do SrO/MnFe ₂ O ₄	69
5.3.3 – Espectro vibracional na região do infravermelho do SrO/MnFe ₂ O ₄	70
5.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura do SrO/MnFe ₂ O ₄	71
5.3.5 – Magnetômetro de amostra vibrante do SrO/MnFe ₂ O ₄	72
5.4 – ATIVIDADE CATALÍTICA	73
5.4.1 – Efeito da porcentagem do catalisador sobre a atividade catalítica	74
5.4.2 – Efeito da proporção molar álcool/óleo do catalisador sobre a atividade catalítica	75
5.4.3 – Efeito da proporção do catalisador SrO/MnFe ₂ O ₄ sobre a atividade catalítica	76
5.5 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR SrO/MnFe ₂ O ₄	77
5.5.1 – Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador reutilizado	77
5.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador reutilizado	78
5.5.3 – Atividade do catalisador reutilizado.....	79
CAPÍTULO 6.....	81
CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A constante modernização dos meios de produção, associada a uma cosmologia social atribulada, que induz à utilização de recursos empregando equipamentos mecânicos e elétricos, ocasiona o aumento da demanda de energia mundial provinda de fontes não-renováveis, as quais apresentam indícios de esgotamento há anos (JUAN et al., 2009; PÉREZ-CAPELLÁN et al., 2014; HABIBULLAH et al., 2015). A busca por fontes de energia alternativas tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes sustentáveis, como o biodiesel, um combustível de origem vegetal ou animal, renovável, atóxico e com propriedades físico-químicas similares aos combustíveis fósseis, o que permite seu uso misturado a esses ou, em uma situação ideal a ser alcançada, como fonte de energia exclusiva (GAMA et al., 2010). Além disso, o biodiesel se destaca por apresentar diversas vantagens, como: redução de emissões de dióxido de carbono, o principal gás responsável pelo efeito estufa; a não emissão de compostos sulfurados, que contribuem para a formação de chuva ácida; apresenta curto ciclo do carbono (SANTOS et al., 2009), teor médio de oxigênio e /biodegradabilidade (FERRARI et al., 2005).

O biodiesel é um combustível composto de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido a partir da reação de transesterificação de triglicerídeos de gorduras de origem vegetal ou animal com álcoois (OLIVEIRA et al., 2008). Vários óleos vegetais têm sido utilizados na produção de biodiesel, sendo os mais comuns os óleos de soja, palma, girassol, canola, colza, macaúba, babaçu, óleos de algas e microalgas (EVANGELISTA et al., 2016), dentre outros. A principal fonte de matéria-prima no Brasil, para a produção de biodiesel, é o óleo de soja, que também é largamente consumido na alimentação. Sendo assim, é necessário diversificar a oferta de matéria-prima para esse fim (DE MOURA et al., 2010), pois o Brasil

possui uma grande diversidade de plantas que podem ser usadas na fabricação de biodiesel, como o óleo de coco de babaçu, ricamente disponível no Nordeste do país (DE CARVALHO et al., 2013). O óleo de babaçu tem excelentes características para a produção de biodiesel, já que é composto predominantemente de ácido láurico (LIU et al., 2007). Isso facilita a reação de transesterificação, pois esse ácido é composto de cadeias curtas que interagem mais efetivamente com o álcool e com o catalisador (DE CARVALHO et al., 2013).

Diversos processos podem ser utilizados para a produção de biodiesel. O processo mais utilizado atualmente é a reação de transesterificação na presença de um catalisador (TEXEIRA et al., 2010). A catálise homogênea é o processo mais utilizado na produção desse combustível, porém possui algumas desvantagens, como a difícil reutilização (ZABETI et al., 2009), a utilização de grandes quantidades de água (EVANGELISTA et al., 2016), a difícil separação do catalisador da glicerina formada como subproduto (BOZ et al., 2015) e a custosa separação do catalisador, resultando em custos de produção mais elevados (ZABETI et al., 2009). Dessa forma, diversos estudos vêm sendo realizados para sintetizar e desenvolver novos catalisadores sólidos para a reação de transesterificação. Mediante isso, os catalisadores heterogêneos merecem destaque, pois não são solubilizados na reação, facilitando a separação do produto. Como resultado, os produtos não contêm impurezas do catalisador e os custos de separação final são reduzidos. Esses catalisadores podem ser reutilizados e são viáveis ambientalmente, pois utilizam quantidades reduzidas de solventes em sua separação (EVANGELISTA et al., 2016).

Buscando alternativas para separação de catalisadores heterogêneos, as ferritas são uma classe importante de materiais magnéticos, que atraem muito atenção da comunidade científica, devido sua aplicação na catálise como suportes catalíticos e devido suas excelentes propriedades magnéticas (MAZARÍO et al., 2016; FARID et al., 2017). O uso de ferritas como catalisador é muito vantajoso devido ao procedimento simples de síntese e a sua natureza

magnética, tornando magneticamente separáveis da mistura reacional facilmente (GOYAL et al., 2014).

Os catalisadores heterogêneos a base de óxidos metálicos tem despertado bastante atenção devido aos altos valores de conversão nas reações de transesterificação e ao longo período de vida útil do catalisador; dentre eles, destaca-se o óxido de estrôncio (YANG et al., 2011).

Inúmeros exemplos existem na literatura utilizando o SrO. Liu et al. (2007) investigou a atividade catalítica do SrO para reação de transesterificação de óleo de soja obtendo rendimento de 95% em 30 minutos, em uma temperatura de reação de 65 ° C utilizando 3% de catalisador e conseguindo atingir até 10 ciclos de reutilização. De Carvalho et al. (2013) relataram a utilização de compostos alcalinos de estrôncio ($\text{SrCO}_3 + \text{SrO} + \text{Sr}(\text{OH})_2$) na transesterificação de óleo de babaçu, óleo de mamona e blendas de babaçu/mamona, tendo obtido conversões superiores a 95%. De Moura et al. (2010) estudaram a atividade catalítica do SrO puro frente à reação de transesterificação do óleo de babaçu e obtiveram mesmo rendimento. Já Dias et al. (2012) estudou a atividade catalítica de SrO/MgO frente a reação de metanólise de óleo de soja obtendo, em 30 minutos de reação, um rendimento superior a 92%. Viola et al. (2012) estudou diferentes catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação. O rendimento do biodiesel com o SrO foi de 85% com temperatura reacional de 65 °C razão molar metanol/óleo de 6:1.

A literatura mostra vários exemplos com grande potencial para desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, permitindo associar não só a atividade do óxido de estrôncio, como também a influência que os catalisadores podem ter com diferentes suportes magnéticos.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Sintetizar e estudar a atividade catalítica do sistema (SrO/MnFe₂O₄) e testar sua atividade frente às reações de transesterificação com óleo de babaçu.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✚ Sintetizar o catalisador de (SrO/MnFe₂O₄);
- ✚ Estudar as partículas através das técnicas de MEV, DRX, BET, TGA e IV;
- ✚ Estudar as melhores condições catalíticas para o uso destas partículas frente à reação de transesterificação de óleo de babaçu;
- ✚ Estudar a capacidade de reutilização dos catalisadores em reações sucessivas de transesterificação.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

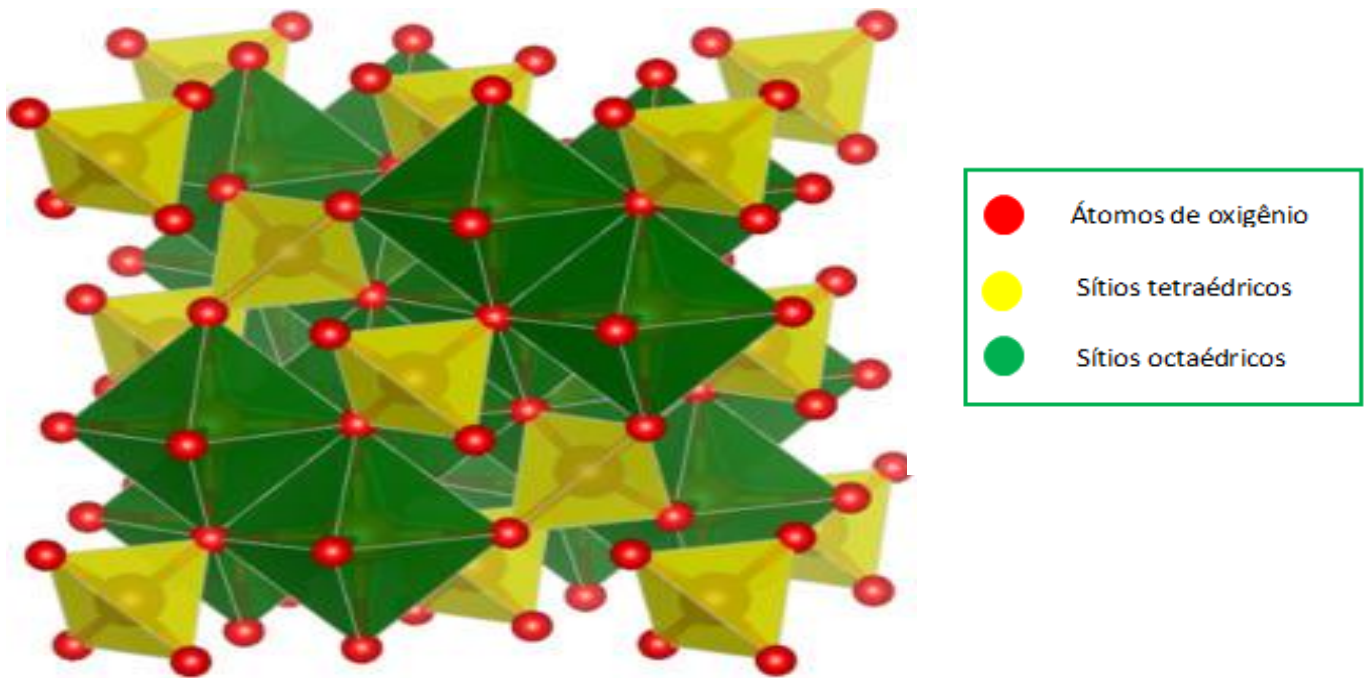
3.1 FERRITAS

3.1.1 Estrutura Cristalina

As ferritas compreendem uma classe importante de óxidos de ferro mistos e magnéticos, que podem variar na estrutura cristalina. Alguns exemplos de materiais a base de óxido de ferro incluem hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e materiais magnéticos do tipo MFe_2O_4 (onde $\text{M} = \text{Mn, Co, Cu, Ca, Zn, Mg}$ etc.), tais como MnFe_2O_4 (ferrita de manganês), CoFe_2O_4 (ferrita de cobalto), CuFe_2O_4 (ferrita de cobre), CaFe_2O_4 (ferrita de cálcio), ZnFe_2O_4 (ferrita de zinco) e MgFe_2O_4 (ferrita de magnésio), (REDDY et al., 2016).

As ferritas são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina, podendo ser do tipo: espinélio, ortorrômbico e hexagonal (OLIVEIRA et al., 2008; RISTIC et al., 2017). As ferritas de espinélios (Figura 1) apresentam fórmula química AFe_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Mg, Cd}$). Dentre as várias ferritas, a MnFe_2O_4 possui uma estrutura do tipo espinélio invertido, em que metade dos cátions Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos e a outra parte dos íons Fe^{3+} ocupam sítios tetraédricos (LIU et al., 2007). As ferritas do tipo espinélio MFe_2O_4 atraíram atenção devido às suas propriedades físico-químicas, composição simples quando comparadas com outros materiais, propriedades magnéticas mais fortes, maior resistência química à oxidação e área de superfície maior em comparação a nanopartículas de óxido de ferro (REDDY et al., 2016; BECYTE et al., 2016).

Figura 1 – Esquema da estrutura representativa de ferrita do tipo espinélio



Fonte: Reddy et al. (2016)

As ferritas de espinélio são uma classe importante de matérias magnéticas, que atraíram muita atenção da comunidade científica devido à sua excelente combinação de propriedades elétricas, dielétricas e magnéticas; tais propriedades dependem fortemente da natureza e distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) de uma estrutura geral de espinela AB_2O_4 . Esses materiais possuem uma vasta gama de aplicações nos campos da biomedicina, reparação ambiental, catálise, dispositivos de microondas e refrigeração, memórias de computador, transformadores, interruptores magnéticos, armazenamento magnético e etc (KHAN et al., 2017; FARID et al., 2017).

No espinélio, existem 32 íons na célula unitária, gerando 96 interstícios entre os ânions na célula unitária cúbica, sendo 64 interstícios tetraédricos e 32 interstícios octaédricos. No entanto, somente 24 interstícios são ocupados por cátions, sendo que 8 ocupam interstícios tetraédricos e 16 interstícios octaédricos. Um total de 24 cátions ocupam os 96 interstícios disponíveis dentro da célula da unidade de espinélio, deixando um número significativo de locais intersticiais vazios e permitindo a migração de cátions entre os locais. Com base na distribuição de cátions em locais tetraédricos e octaédricos, as ferritas de espinélio (SFs) são classificadas como normais, inversas e mistas, sendo que a ocupação de cátions depende dos raios iônicos do íon específico, valência, tamanho dos interstícios, temperatura e energia eletrostática. A distribuição catiônica também determina as propriedades físico-químicas do SFs.

Na estrutura de espinélio normal, MFe_2O_4 , os íons divalentes menores (M^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos enquanto a maioria dos cátions trivalentes (Fe^{3+}) ocupam os locais octaédricos. Exemplos de ferritas normais de espinélio são $ZnFe_2O_4$ e $CdFe_2O_4$. Na estrutura de espinélio inversa $Fe[MFe]O_4$, a metade dos íons trivalentes ocupam os locais tetraédricos e os cátions divalentes juntamente com os restantes cátions trivalentes, ocupam os locais octaédricos. $MgFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ e $CuFe_2O_4$ são os melhores exemplos da estrutura de espinélio inversa. Em estruturas de espinélio mista, a distribuição catiônica pode ser descrita como $(M_{1-x}Fe_x)[M_xFe_{1-x}/2]_2O_4$, onde x é o grau de inversão, parênteses indicam sítios tetraédricos e colchetes indicam locais octaédricos. Na Tabela 1 são apresentadas a distribuição de cátions dos íons divalentes e trivalentes das ferritas de espinélio (REDDY et al., 2016).

Tabela 1 - Classificação das ferritas quanto ao arranjo cristalino

Ferrita de Espinélio			
	Grupos Tetraédricos	Grupos Octaédricos	Centro de Inversão
CdFe_2O_4	Cd^{2+}	Fe^{3+}	Normal
ZnFe_2O_4	Zn^{2+}	Fe^{3+}	Normal
MgFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$	Inversa
NiFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ni}^{2+}$	Inversa
CuFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$	Inversa
CoFe_2O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + \text{Co}^{2+}$	Inversa
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$	Inversa

Fonte: Reddy et al. (2016)

3.1.2 Magnetismo

O magnetismo é um fenômeno segundo o qual alguns materiais impõem uma força ou influência atrativa ou repulsiva sobre outros materiais. Muitos dos nossos dispositivos tecnológicos modernos dependem do magnetismo e dos materiais magnéticos. Esses dispositivos incluem os geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádios, televisões, telefones, computadores e os componentes de sistemas de reprodução de som e vídeo.

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente, essas forças magnéticas são adicionais a quaisquer forças eletrostáticas que possam prevalecer.

Os dipolos magnéticos são encontrados nos materiais magnéticos, os quais, em alguns aspectos, são análogos aos dipolos elétricos. Os dipolos magnéticos são influenciados por campos magnéticos de um modo semelhante à como os dipolos elétricos são afetados pelos campos elétricos.

A **Indução magnética**, ou **densidade do fluxo magnético**, indicada por B, representa força do campo interno submetida a um campo H.

A força do campo magnético é a densidade do fluxo é indicada pela equação (I)

$$B = \mu H \quad (\text{I})$$

A **permeabilidade**, é uma propriedade do meio específico através do qual o campo H passa e onde a indução magnética B é medida. Permeabilidade no vácuo é representada por μ_0 . O parâmetro B_0 representa a densidade do fluxo no interior de um vácuo é indicada pela equação (II).

$$B_0 = \mu_0 H \quad (\text{II})$$

Permeabilidade relativa é μ_r , sendo uma medida do grau segundo o qual o material pode ser magnetizado. A razão entre a permeabilidade no vácuo e a permeabilidade em um material usado para as propriedades magnéticas dos sólidos é indicada na equação (III)

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{III})$$

A **magnetização** do sólido é uma outra grandeza de campo M é indicada na equação (IV)

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (\text{IV})$$

A **susceptibilidade magnética** é representada por χ_m .

A susceptibilidade magnética e a permeabilidade relativa estão relacionadas da seguinte forma mostrada na equação (V)

$$\chi_m \mu_r = 1 \quad (\text{V})$$

Cada elétron em um átomo possui momento magnético que têm sua origem a partir de duas fontes, sendo uma relacionada ao seu movimento orbital ao redor do núcleo, com uma carga em movimento. Cada elétron pode ser considerado como se estivesse girando ao redor do eixo. Os momentos magnéticos podem estar em uma direção “para cima” e antiparalela “para baixo”. Assim, cada elétron no átomo pode ser considerado como se fosse um ímã que possui momento magnético permanente orbital.

O momento magnético líquido ou global de um átomo é a soma dos momentos magnéticos de cada um dos seus elétrons constituintes, incluindo tanto spin como orbitais. Os materiais que são compostos por átomos que possuem camadas eletrônicas totalmente preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente.

Os materiais magnéticos são classificados em diamagnéticos e paramagnéticos, sendo que os materiais paramagnéticos podem ser classificados em materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (CALLISTER, 2000).

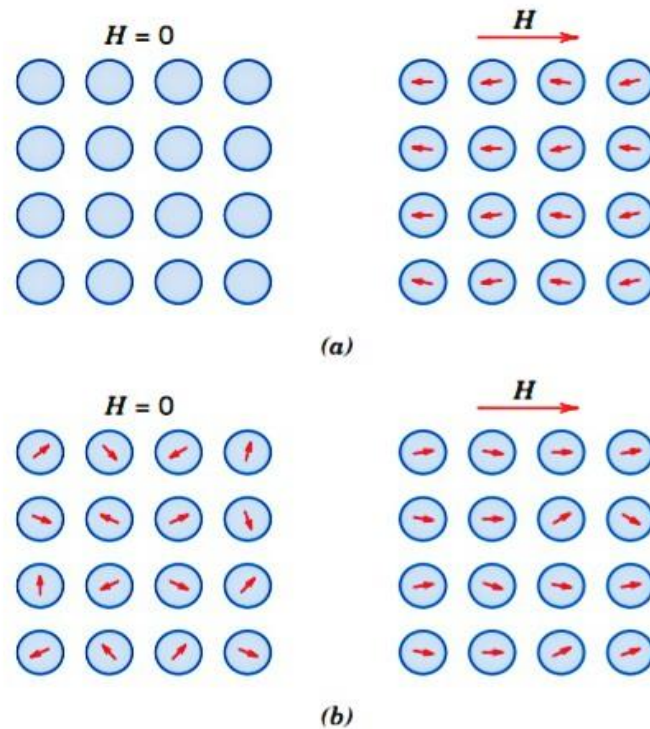
3.1.3 Propriedades Magnéticas

Os materiais apresentam dois tipos de comportamento magnético, que estão associados ao ordenamento dos spins eletrônicos dos átomos ao longo de suas estruturas: diamagnético e paramagnético.

Diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, não permanente e que persiste somente enquanto um campo externo está sendo aplicado. Ele é induzido através de uma alteração no momento magnético. A magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena, e em uma direção oposta àquela do campo que foi aplicado. Dessa forma, a permeabilidade relativa, μ_r é menor do que a unidade (entretanto, apenas um pouco menor), e a susceptibilidade magnética é negativa; isto é, a magnitude do campo B no interior de um sólido diamagnético é menor do que no vácuo. A susceptibilidade volumétrica, χ_m , para materiais diamagnéticos é da ordem de 10^{-5} . Quando colocados entre os polos de um eletroímã forte, os materiais diamagnéticos são atraídos em direção às regiões onde o campo é mais fraco.

A orientação dos spins na ausência de um campo magnético externo apresenta-se de maneira randômica. Entretanto, quando se encontra na presença de um campo magnético externo, todos os spins eletrônicos tendem a se alinhar na direção oposta ao campo magnético aplicado, resultando em um momento de dipolo magnético de módulo baixo.

Figura 2 – Representação esquemática do alinhamento dos spins eletrônicos de um material diamagnético (a) e paramagnético (b), na ausência e na presença de um campo magnético externo



Fonte: Adaptada de CALLISTER (2007).

A figura (a) ilustra esquematicamente as configurações de dipolo magnético para um material diamagnético, com e sem a aplicação de um campo externo. O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais; contudo, uma vez que ele é tão fraco, pode ser observado apenas quando outros tipos de magnetização estão totalmente ausentes.

O **paramagnetismo** (Figura b) é quando os átomos se alinham preferencialmente, através de rotação, com um campo externo. Esses dipolos magnéticos atuam individualmente, sem qualquer interação mútua entre dipolos adjacentes. Uma vez que os dipolos se alinham com o campo externo, eles o aumentam, dando origem a uma permeabilidade relativa, μ_r , que

é maior do que a unidade, além de uma susceptibilidade magnética que, apesar de relativamente pequena, é positiva. As susceptibilidades para os materiais paramagnéticos variam entre aproximadamente 10^{-5} e 10^{-2} .

Tanto os materiais diamagnéticos como os materiais paramagnéticos são considerados não-magnéticos, pois eles exibem magnetização somente quando se encontram na presença de um campo externo. Ainda para ambos os tipos de materiais, a densidade do fluxo B no seu interior é quase a mesma que seria no vácuo.

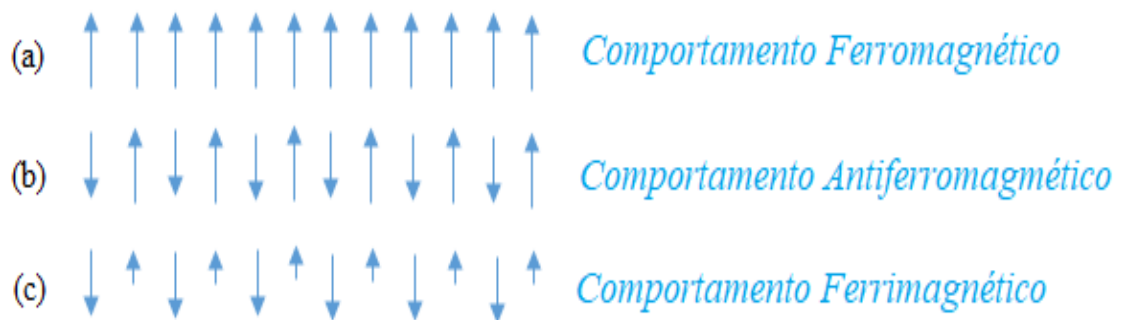
As propriedades ferromagnéticas, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas dependem das interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos e originam-se do comportamento cooperativo de células unitárias de um cristal. Nestes materiais, os dipolos magnéticos existem mesmo na ausência de um campo magnético externo e exercem efeito de longo alcance, exibindo um momento magnético permanente.

Os materiais **ferromagnéticos** (Figura 3.a) apresentam momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes, ou seja, os spins estão todos orientados na mesma direção, mesmo na ausência de campo magnético externo aplicado. Trata-se de uma característica marcante de magnetização espontânea, pois o acoplamento entre os spins de elétrons desemparelhados é de mesmo módulo e sentido, resultando em uma magnetização não nula.

Outra categoria de materiais que apresentam magnetização espontânea são os **antiferromagnéticos** (Figura 3.b), pois exibem um pareamento que resulta em um alinhamento antiparalelo, cancelando-se mutuamente, levando a uma magnetização nula no material na ausência de campo magnético, ao contrário dos ferromagnéticos. Ao serem submetidos à presença de um campo magnético, alinhamento dos momentos de spin de átomo ou íons vizinhos se alinham em direções exatamente opostas.

Materiais **ferrimagnéticos** (Figura 3.c) são semelhantes aos materiais antiferromagnéticos, pois apresentam spins com alinhamento antiparalelo; no entanto, apresentam diferentes magnitudes, ou seja, momentos magnéticos diferentes, fazendo com que apresentem um momento magnético que resulte em um cancelamento incompleto. Assim sendo, a magnetização total é mais intensa que em materiais antiferromagnéticos.

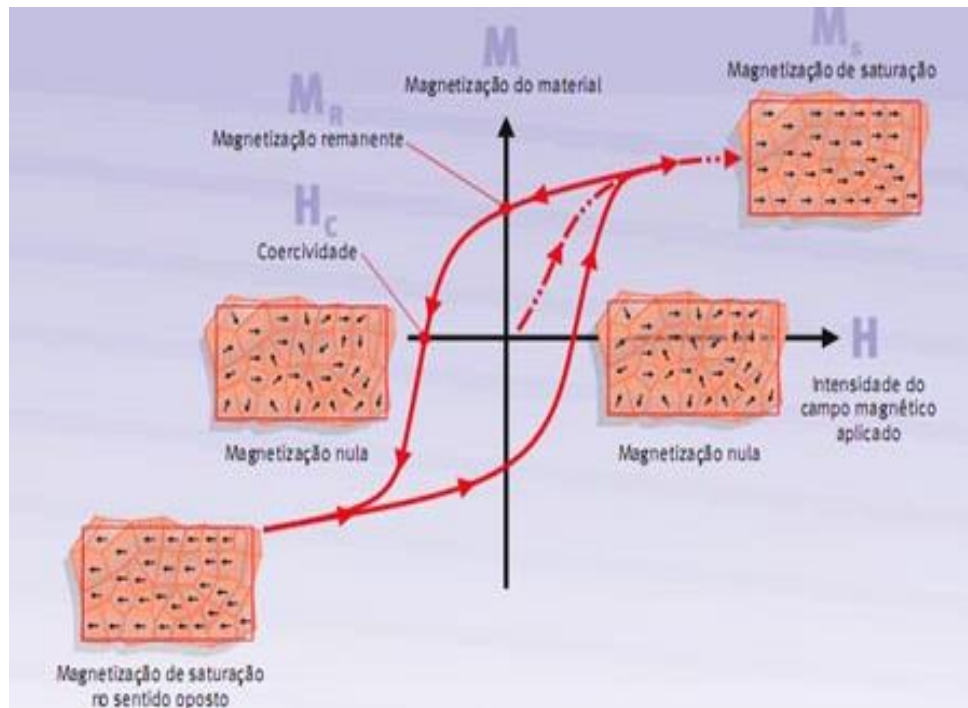
Figura 3 - Representação do acoplamento entre os spins eletrônicos nos diferentes tipos de comportamentos magnéticos: (a) ferromagnético; (b) antiferromagnético; (c) ferrimagnético



Fonte: Dados da pesquisa.

Na figura 4 está apresentada uma curva de histerese onde, no seu estado inicial, não há campo magnético aplicado ($H = 0$); o material se encontra desmagnetizado em virtude dos momentos magnéticos de cada domínio possuírem orientação aleatória. Assim que um campo magnético H é aplicado, os domínios mudam de forma e de tamanho mediante o movimento dos contornos do domínio.

Figura 4 - Curva de histerese de um material ferromagnético



Fonte: Reproduzida por SANTOS (2007).

À medida que o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis (ou que estejam praticamente alinhados) em relação ao campo aplicado, crescem à custa daqueles que estão orientados de maneira desfavorável. Quando todos os domínios se alinham na mesma direção, a magnetização no material se torna máxima e, neste ponto, a magnetização de saturação (M_s) é atingida.

Após atingida a saturação, à medida que o campo H é reduzido pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo seu trajeto original, produzindo um efeito de histerese, onde o campo se defasa em relação ao campo H que é aplicado, ou diminui a uma taxa mais baixa. No campo H zero, existe um campo B residual que é chamado de remanência ou magnetização remanescente (M_r); isso ocorre quando o valor do módulo do campo magnético

aplicado se torna nulo novamente, ao retirar-se totalmente o campo magnético externo, uma fração dos momentos magnéticos permanecem alinhados e o material ainda apresenta alguma magnetização, de magnitude inferior a M_s .

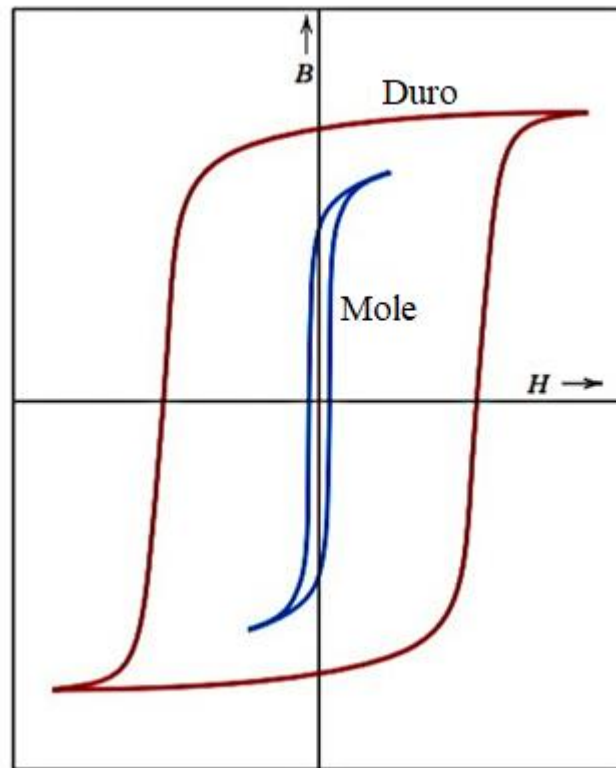
O campo coercitivo se dá quando a magnetização do material no campo magnético se torna novamente nula. Posteriormente, os momentos tendem a se alinhar totalmente na direção oposta até que se atinja a magnetização de saturação no sentido oposto ($-M_s$). Assim, em seguida, a intensidade do campo é diminuída, até que se atinja a remanescência no sentido oposto ($-M_r$). Após esse ponto, aplica-se um campo magnético no sentido inicial da medida até a total desmagnetização do material (H_c), mediante isso ocorre o encerramento do ciclo de histerese.

Os **materiais magnéticos moles** são utilizados em dispositivos submetidos a campos magnéticos alternados onde as perdas de energia têm que ser baixas. Por esse motivo, a área relativa no interior do ciclo de histerese deve ser pequena. Ela é caracteristicamente fina e estreita representada na Figura 5.

Um **material magnético mole** deve possuir uma elevada permeabilidade inicial, além de uma baixa coercibilidade, com essas propriedades um material pode atingir a magnetização de saturação com a aplicação de um campo relativamente pequeno, ou seja, sendo facilmente magnetizado e desmagnetizado. Contudo, a susceptibilidade e a coercibilidade influenciam a forma da curva de histerese; são sensíveis a variáveis estruturais e não à composição.

Os defeitos estruturais, como, por exemplo, partículas de uma fase não-magnética ou vazios no material magnético, tendem a restringir o movimento das paredes do domínio, ou seja, um material magnético mole deve estar isento de tais defeitos estruturais.

Figura 5. Curvas de magnetização para um material magnético mole e duro



Fonte: Adaptada de CALLISTER (2007).

Um **material magnético duro** possui remanência, coercibilidade e fluxo de densidade de saturação elevados, assim como uma baixa permeabilidade inicial e grandes **perdas** de energia por histerese. O valor do produto da energia é representativo da energia exigida para desmagnetizar um ímã permanente; isto é, quanto maior for o valor do produto da energia $(BH)_{\text{máx}}$, mais duro é o material em termos de suas características magnéticas.

A facilidade com a qual as fronteiras do domínio magnético se movem está relacionado com o comportamento de histerese. Pelo impedimento do movimento da parede do domínio, a coercibilidade e a susceptibilidade são melhorados, de modo tal que um campo externo é necessário para que ocorra a desmagnetização (CALLISTER, 2000).

3.1.4 Biodiesel

O biodiesel pode ser definido, de acordo com a legislação vigente, como qualquer combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens socioambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). No entanto, o único tipo de biodiesel já regulamentado no território brasileiro corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal. O termo biodiesel pode ser aplicado a qualquer combustível de origem renovável adequado ao uso em motores do ciclo diesel, entretanto, apenas a mistura de monoésteres graxos, que pode ser obtida a partir da modificação química de óleos vegetais ou gorduras animais, é regulamentada pela Resolução nº 45, da ANP (RAMOS et al., 2017).

Como combustível, o biodiesel possui algumas características tais como, maior eficiência de combustão, maior retorno de energia, ausência de enxofre, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, caráter não tóxico e maior biodegradabilidade (FERRARI et al., 2005). Comparando com os combustíveis fósseis, a combustão do biodiesel resulta em uma redução de 90% do total de hidrocarbonetos não queimados (HC) e uma redução de 75-90% nos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP). O biodiesel também apresenta uma diminuição de partículas e de monóxido de carbono (CO) em comparação com o combustível diesel de petróleo. No entanto, não está isento de suas deficiências, que incluem sua maior viscosidade, menor teor de energia, maior ponto de nuvem e ponto de vazamento e maior emissão de nitrogênio (NO_x) (MARADHIAH et al., 2017).

Com o aumento da população, o consumo global anual de energia primária é de 12 milhões de toneladas; mediante isso o aumento da demanda de energia para a modernização e industrialização levou a uma crise de energia não renovável. Com isso, o preço do petróleo

bruto aumenta e afeta diretamente a atividade econômica global. Atualmente, os combustíveis fósseis representam até 80% do consumo de energia primária, sendo que 58% é aplicado no setor de transporte. Considerando que a energia é um fator importante para o desenvolvimento social e econômico, o consumo de combustíveis fósseis não renováveis e poluentes tem sido motivo de preocupação. Como alternativa, a busca por energia renovável e sustentável tem impulsionado os pesquisadores dia a dia. Conseqüentemente, a investigação sobre a produção de biocombustíveis vem sendo estimulada a fim de melhorar a sustentabilidade e a qualidade de vida global.

O aumento dos preços dos combustíveis e a preocupação com a segurança energética doméstica levaram os Estados Unidos (EUA) e o Brasil a iniciarem seus programas de desenvolvimento de biocombustíveis em meados da década de 1970. Segundo a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), em 2000, a produção anual de bioetanol e biodiesel atingiram um total de 15 e 0,8 milhões de toneladas, respectivamente. Desde o ano de 2009, a produção de biocombustíveis tem aumentado para o valor de 80,1 milhões de toneladas. Como principais produtores estão os EUA, Brasil e União Europeia (EU). Globalmente, os EUA são líderes na produção de biocombustíveis, seguidos por vários países asiáticos, que estão promovendo ativamente sua produção e comercialização, particularmente na ASEAN (Associação de Nações do Sudeste Asiático) como Indonésia, Malásia, Filipinas e Tailândia. No Brasil, a pesquisa para a produção e uso de biodiesel é projetada para diminuir a dependência do país das importações de petróleo bruto e apoiar o setor da agricultura, através da introdução de novas oportunidades de mercado para os óleos vegetais e animais. (MARADHIAH et al., 2017).

3.1.5 Matérias-primas para a produção do biodiesel

Tradicionalmente, as matérias-primas para biodiesel são classificadas em três grandes grupos: óleos comestíveis e não comestíveis, gorduras e materiais residuais ou de descarte. Mais de 350 espécies de plantas com potencial para utilização na produção de biodiesel já foram identificadas globalmente. Microalgas e outros microrganismos oleíferos também têm sido propostos e amplamente estudados como fonte de lipídeos para a produção de biodiesel.

O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas (Figura 6) para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal, como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Os óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos de fritura, também são utilizados como matérias-primas alternativas. No entanto, é importante ressaltar que as propriedades químicas e físicas da matéria-prima estão diretamente associadas à tecnologia e ao rendimento do processo de conversão e, por conseguinte, às variações na qualidade do produto final para fins combustíveis (RAMOS et al., 2107).

FIGURA 6 - Matérias-primas de origem vegetal e animal utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil e que apresentam bons rendimentos percentuais de óleo



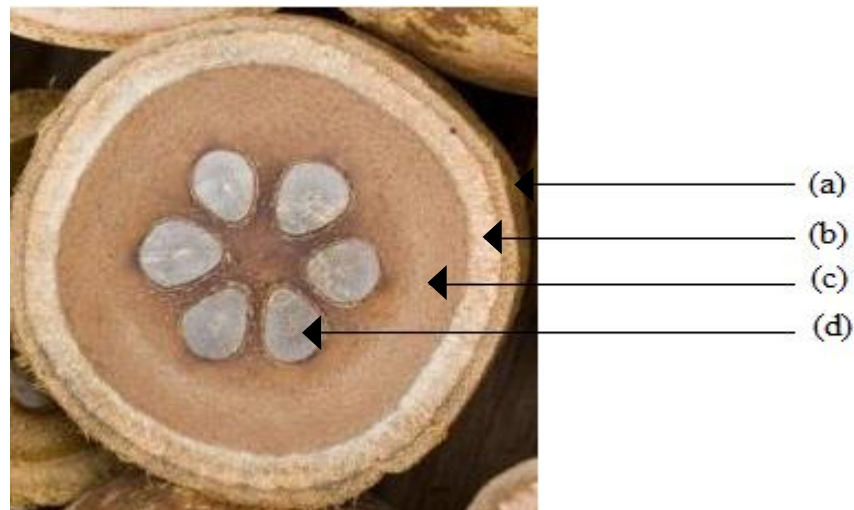
Fonte: Dados da pesquisa.

Em 2007, cerca de 7% do fornecimento de vegetais foram empregados para a produção de biodiesel; até 2017, era esperado que o uso deveria atingir cerca de um terço da produção de óleo comestível, assim foi proposto o uso de óleo não comestível como matéria-prima potencial. Atualmente mais de 95% da produção de biodiesel concentra-se em matérias-primas vegetais comestíveis (MANSIR et al., 2017; MARADHIAH et al., 2017). No entanto, o óleo não comestível apresenta baixo custo, em comparação com o óleo comestível, especialmente nos países em desenvolvimento, onde a demanda por óleo comestível é elevada, assim, o capital para a produção de biodiesel é proporcionalmente menor (MARADHIAH et al., 2017).

3.1.6 Óleo de babaçu

O babaçu (*Orbygnia Phalerata*) é uma palmeira nativa da América do Sul, encontrada mais frequentemente nas regiões Norte e Nordeste do Brasil e, em menor escala, na Bolívia, Colômbia e Suriname. O fruto (Figura 7) desta palmeira é dividido em epicarpo (11-13%), mesocarpo (20-23%), endocarpo (57-63%) e amêndoa (7-9%).

Figura 7 - Babaçu e seus componentes: (a) epicarpo, (b) mesocarpo, (c) endocarpo e (d) amêndoa



Fonte: Dados da pesquisa.

O Nordeste brasileiro possui uma área de 12 milhões de hectares com plantações de babaçu, sendo a maior parte concentrada no estado do Maranhão. Mensalmente são extraídas 140.000 toneladas de amêndoas. A produção de amêndoas de babaçu no Brasil, em 2011, atingiu 102.499 toneladas, sendo que, aproximadamente 94% dessa quantidade, foi produzida no Estado do Maranhão (VINHAL et al., 2014; LIMA et al., 2007). O óleo de babaçu é aplicado, além da área de biocombustíveis, na área de cosméticos; também é usado para fabricar vários

produtos, tais como: sabões, tintas, vernizes e cosméticos, sendo bastante útil também em indústrias farmacêuticas e alimentares, na fabricação de chocolate, margarina, sorvetes e outros produtos (LIMA et al., 2007). No que tange à produção de óleo combustível, o óleo de babaçu possui características excelentes para produção de biodiesel, devido sua composição ser predominantemente láurica, facilitando a reação de transesterificação, pois os ésteres láuricos são compostos de cadeias curtas que interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador, de modo a se obter um produto, o biodiesel, de excelentes características físico-químicas, inclusive quando o catalisador é diferente do NaOH, que é o mais utilizado (LIMA et al., 2007).

3.1.7 Catalisadores na reação de transesterificação

Nos últimos anos, observa-se intensa atividade acadêmica brasileira e mundial na busca de novas rotas catalíticas para a produção de biocombustíveis. A escolha do catalisador e da matéria-prima adequada são necessários, pois tem grande reflexão, visto que causam impacto no custo total de produção do biodiesel. Essas rotas frequentemente envolvem catalisadores de fase homogênea, heterogênea ou catálise enzimática (RAMOS et al., 2017).

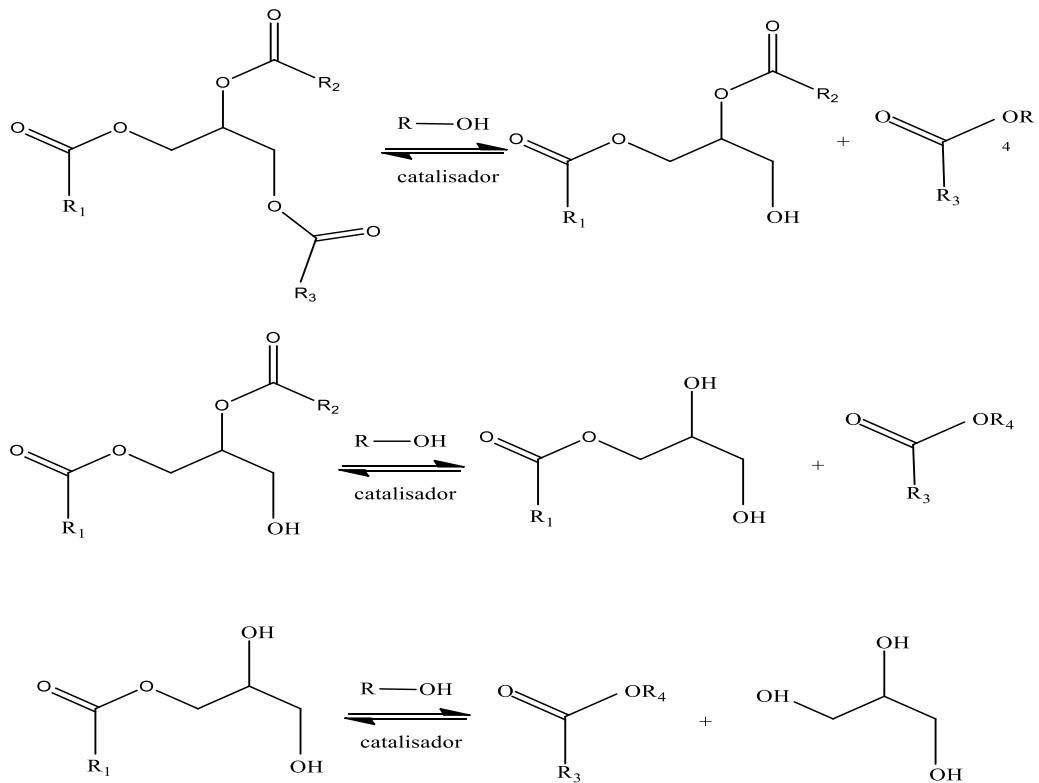
Os catalisadores heterogêneos oferecem vantagens em relação aos homogêneos. Por exemplo, os sólidos catalíticos heterogêneos podem ser facilmente separados e reutilizados, sendo essa a grande vantagem desse processo catalítico, pois não são observadas perdas mássicas em cada ciclo. Além disso, catalisadores heterogêneos podem ser idealizados e preparados para serem tolerantes a altos teores de ácidos graxos na matéria-prima e também a algum teor de água, dependendo da sua composição (RAMOS et al., 2017).

O biodiesel pode ser obtido por reações de transesterificação ou esterificação; o que irá determinar essa característica será a natureza do catalizador utilizado, podendo ser,

respectivamente, alcalino ou ácido. A reação por transesterificação não ocorre de forma direta para formações dos ésteres, ela corresponde a três reações consecutivas e reversíveis no qual forma diglicerídeo e monoglicerídeo como intermediários de reação, representado na figura 8.

Na transesterificação, utiliza-se catalisador básico; esse método é um dos mais utilizados para obtenção do biodiesel, pois oferece maiores rendimentos (CHOUHAN et al., 2011; SAIFUDDIN et al., 2015).

Figura 8 - Reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: Oliveira et al. (2008).

3.1.8 Reação via catálise básica

Diferentes catalisadores são abordados na literatura com características básicas para reações de transesterificação; observa-se o emprego de óxidos de metais diversos, tais como metais alcalinos e alcalinos terrosos, óxidos metálicos suportados em óxidos diversos (RAMOS et al., 2017). Os óxidos de metais alcalinos como $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$, seguem essa ordem de atividade catalítica, respectivamente. Segundo LIU et al., 2006, o MgO tem baixa atividade em reações de transesterificação de óleos vegetais para biodiesel e o CaO fornece uma reação lenta, levando 2 h para alcançar um estado de equilíbrio. Peterson relatou que o $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ proporciona maior atividade catalítica do que o CaO com óleo de colza em biodiesel, no entanto o MgO causa formação de sabão na reação. Ainda neste estudo, utilizando o catalisador sólido de SrO para produção de biodiesel, foram investigadas as melhores condições da reação. O melhor rendimento de biodiesel foi obtido com proporção em massa de 3% de SrO , atingindo 92% em 5 min, no entanto, apenas um rendimento de 7% foi obtido quando a proporção em massa era de 2%. Os resultados indicam que melhorou a taxa de reação, pois obteve-se um rendimento de biodiesel maior quando aumentou a adição de catalisador de base sólida de SrO . (LIU et al., 2007)

Foram feitas investigações catalíticas em reações de transesterificação para a produção de biodiesel; Chen et al., 2012 observou o desempenho de óxidos de metais alcalinos-terrosos, onde a atividade catalítica do SrO é extremamente maior comparando com a atividade catalítica do CaO e MgO . Foram detectadas conversões de 15,1% e 0% para o CaO e MgO usados como catalisadores, respectivamente.

O SrO é extremamente ativo, os resultados mostram conversão de 82% em 15 minutos de reação, no entanto, a conversão diminui gradualmente para 68,9% após 3 h de reação. Mediante isso, a diminuição do rendimento na reação de transesterificação irreversível de óleo

vegetal e álcool mostra que catalisadores não só catalisam reações diretas, mas também catalisam para reação reversa (CHEN et al., 2012). De acordo com a reatividade catalítica dos óxidos metálicos testados, aumentou na seguinte ordem: SrO >CaO >MgO. Este resultado é compatível com os resultados demonstrados por Patil e Deng. (2009), Patil et al. (2011) e Yang et al. (2011). Chen et al. (2012), Kouzu et al. (2008), também relataram que o MgO tem força básica mais fraca do que o óxido de cálcio (CaO) e óxido de estrôncio (SrO).

Pesquisadores como Yacob et al. (2009) prepararam MgO com partículas de cerca de 10 nm a partir da calcinação de Mg(OH)₂ em diferentes temperaturas. Os autores observaram aumento significativo na conversão de óleo de palma em ésteres metílicos usando MgO como catalisador, sendo que esses valores de conversão se mostraram dependentes da temperatura de obtenção do óxido. Os melhores valores de conversão foram obtidos em temperatura de 600 °C com 51% de rendimento, que foram muito superiores ao MgO comercial com rendimento de 3,5%. Di Serio et al. (2008) investigaram também o uso de MgO, observando que esse óxido é um bom catalisador particularmente em condições supercríticas, usando alta razão molar álcool: óleo 39:1 e temperaturas de 300 °C. Nessas condições, 91% do óleo de soja foi convertido aos ésteres correspondentes empregando metanol como álcool.

Di Sério et al. (2006) relataram que o MgO foi eficiente na transesterificação do óleo de soja, porém é necessária uma alta temperatura de reação de 180 °C. A baixa temperatura de reação 100 °C o catalisador de MgO apresentou desempenho catalítico muito baixo, uma vez que o rendimento foi inferior a 20%. Cantrell et al. (2005) relatou nenhuma baixa ou mesmo nenhuma atividade ao usar MgO em reação de transesterificação realizada a uma temperatura de 60 °C.

3.1.9 Reação via catálise ácida

A pesquisa do emprego de catalisadores ácidos de sólidos, tanto do tipo Brønsted, tais como materiais contendo ácido sulfúrico, como do tipo Lewis, como os óxidos sulfatados misturados. Os catalisadores ácidos sólidos avançaram muito nas últimas duas décadas. Exemplos de vários catalisadores de óxidos sólidos incluem zeólitos e materiais de zetype, óxidos mistos como: sílica-alumina, poliestireno, sulfonado, resinas de permuta iônica e heteropoliácidos (MANSIR et al., 2017).

O uso de catalisadores ácidos para a produção de biodiesel apresenta inúmeras vantagens com relação aos básicos, podendo ser utilizado tanto para esterificação quanto para transesterificação (RAMOS et al., 2017). Outras vantagens desses catalisadores são a eliminação do passo final de lavagem do biodiesel, a minimização do problema de corrosão, mesmo na presença de espécies ácidas, a seletividade dos catalisadores, reciclabilidade e fácil regeneração. Os ácidos sólidos também oferecem vantagens em relação aos líquidos, tais como pós-tratamento simples, fácil separação, maior estabilidade e menor emissão de resíduos (LIN JUNQIÃO et al., 2017).

Os ácidos de Bronsted-Lowry também podem ser utilizados como catalisadores homogêneos para a produção de biodiesel, porém a cinética da alcoolize é lenta e requer que a reação seja realizada próximo da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação (CORDEIRO et al., 2011).

As reações de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representam uma categoria também bem conhecida de reações em fase líquida de considerável interesse industrial, devido à grande importância prática dos ésteres orgânicos. A esterificação por catálise ácida de ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica longa tem sido explorada, já que

ésteres graxos podem ser usados como biocombustíveis, denominado “biodiesel metílico” ou “biodiesel etílico”, em função do álcool utilizado (REIS et al., 2015).

Os catalisadores ácidos são amplamente utilizados na indústria química para várias reações, como esterificação, acetalização, alquilação e oligomerização (LI JUNQIÃO et al., 2017), são normalmente classificados de acordo com a acidez, a força, o número de locais ácidos e a morfologia do suporte como: tamanho dos poros e área de superfície de Bronsted e Lewis (MANSIR et al., 2017). Os ácidos líquidos, tais como H_2SO_4 , são consumidos na fabricação de produtos químicos de importância industrial. No entanto, tais ácidos líquidos são difíceis de separar das misturas de reação homogêneas e uma enorme quantidade de água residual é gerada durante os processos de separação (LI JUNQIÃO et al., 2017).

Canacki e Gerpen et al. (1999) obtiveram rendimento de 98% na metanólise do óleo de soja, com rendimento sendo realizado com razão molar álcool: óleo de 30:1, 3% de H_2SO_4 por 48 horas.

Furuta et al. (2006) propôs estudo sobre os sólidos zircônia tungstatada/alumina, zircônia sulfatada/alumina e óxido de titânio sulfatado foram usados na transesterificação de óleo de soja com metanol nas temperaturas entre 200 e 300 °C e na esterificação do ácido octanóico com o mesmo álcool nas temperaturas entre 175 e 200 °C. Dentre os sólidos investigados, a zircônia tungstatada/alumina mostrou-se eficiente para os dois processos catalíticos. Além deste, outros sólidos também foram empregados nesses dois processos catalíticos como, por exemplo, TiO_2 / ZrO_2 e Al_2O_3 / ZrO_2 , ZrO_2 / Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , $FeSO_4$, acetato de zinco, ZnO puro ou suportado em alumina, TiO_2 / SiO_2 , empregando óleos puros ou com alto teor de ácidos graxos livres como os de soja, palma, colza e coco. Uma vantagem adicional do emprego de sólidos catalíticos com sítios ácidos é a redução de problemas de corrosão inerentes ao emprego de catalisadores ácidos em catálise homogênea (RAMOS et al., 2017).

Ramos estudou a reação por catálise homogênea com ácidos graxos que foram conduzidos na presença de ácido p-tolueno sulfônico, para fins de comparação. No entanto, na catálise homogênea utilizou-se 5% e 2,5% de catalisador (m/m em relação à massa do ácido) e a relação molar álcool/ácido 5:1 ou 10:1. Observou-se que a concentração catalisador de 2,5% teve rendimento abaixo de 90%, mesmo quando foi utilizado uma razão molar metanol/ácido maior, mostrando que a variação da concentração de catálise influencia consideravelmente no teor de éster obtido.

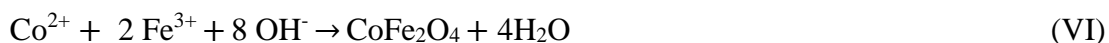
Por outro lado, com uma concentração de catalisador de 5% em peso foi possível reduzir a razão molar metanol/ácido e ainda assim obter elevado teor de éster de 98%, mostrando que a variação da razão molar metanol/ácido não influencia de forma significativa no teor de éster obtido.

3.1.10 Método de síntese

Os métodos utilizados para a preparação de partículas magnéticas envolvem diferentes etapas, incluindo a síntese dos núcleos magnéticos, seu revestimento ou encapsulamento. As nanopartículas magnéticas podem ser produzidas por uma multiplicidade de métodos tais como: coprecipitação, microemulsões, termólise de precursores organometálicos, síntese hidrotermal e síntese sol-gel. Dentre os métodos mencionados, a coprecipitação se destaca como o método mais rotineiramente utilizado devido à sua facilidade e capacidade de sintetizar grandes quantidades de partículas. A síntese de coprecipitação é um método adequado para a produção de óxidos de ferro e várias outras ferritas de Fe^+ e sais divalentes (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) em solução aquosa pela adição de uma base (BORLIDO et al., 2013). As vantagens desse método são temperatura de reatividade baixa, partículas finas e uniformes, rápida obtenção, fácil ampliação de produção e custo baixo (WALDRON et al., 1995). As características formadas

dependem de vários parâmetros experimentais, incluindo a concentração, tipo de sais e base utilizadas, pH, força iônica, temperatura, ordem de adição dos reagentes, bem como o período de envelhecimento dos cristalitos. Além disso, verifica-se que a presença de agentes oxidantes, quelantes, surfactantes, sacarídeos e polímeros influencia a característica das partículas Ni^{2+} , Mn^{2+} em solução aquosa pela adição de uma base (BORLIDO et al., 2013).

Amirabadizadeh et al. (2017) fez um estudo do tempo da reação sobre as propriedades físicas da CoFe_2O_4 e ferrofluidos com bases nessas nanopartículas. Neste trabalho sintetizaram a CoFe_2O_4 pelo método de coprecipitação. A reação química esquemática pode ser expressa pela equação (VI)



A razão molar utilizada foi de 1:2 de Co^{2+} e Fe^{3+} ; preparou-se uma solução separadamente de nitrato de cobalto e nitrato férrico para obter-se os precursores; após as soluções, são misturadas e agitadas durante 1 h a temperatura ambiente, em seguida adicionou-se gota-a-a-gota 100 ml de solução de NaOH sob agitação constante e mantida a temperatura de 90 °C em diferentes tempo de 0,5, 2,0, 3,5, 5,0, 6,5 h com diferentes amostras.

Li et al. (2017) investigaram um catalisador de ácido sólido magnético foi aplicado na síntese de biodiesel a partir de óleos usados. O óxido de ferro foi sintetizado usando o método de coprecipitação $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 50 mL de água deionizada, em seguida foi adicionada a solução aquosa de hidróxido de amônio em temperatura ambiente. O rendimento do biodiesel no final da reação foi de 98,9%.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Na preparação das amostras foram utilizados os reagentes listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Lista de reagentes

Preparo do catalisador	
Reagente	Empresa
Cloreto de ferro (III) hexahidratado	Synth
Coreto de manganês (II) hexahidratado	Synth
Carbonato de estrôncio P.A	Sigma Aldrich
Clorofórmio P.A	Synth
Metanol P.A	Chemco
Hidróxido de amônio P.A	Dinâmica
Ácido clorídrico P.A	Synth
Acetona P.A	Isofar
Preparação do biodiesel	
Óleo de babaçu refinado	Supermercado local (Carvalho)
Metanol P.A	Chemco
Sulfato de sódio anidro P.A	Sigma Aldrich

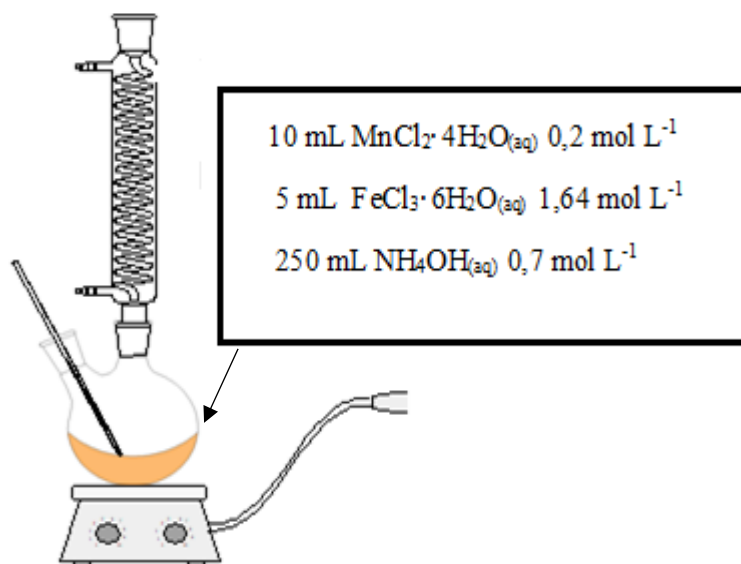
Fonte: Dados de pesquisa.

4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE DO CATALISADOR

4.2.1. Síntese da MnFe_2O_4

A ferrita de manganês (MnFe_2O_4) foi sintetizada pelo método de co-precipitação (De Moura et al., 2015) através da mistura de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $95\text{ }^\circ\text{C}$. 0,48 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 10 mL de uma solução de HCl $2,0\text{ mol L}^{-1}$ e 2,22 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 5,0 mL de água destilada. Em seguida, as soluções foram misturadas e adicionadas à solução de NH_4OH $0,7\text{ mol L}^{-1}$, a temperatura de $95\text{ }^\circ\text{C}$ e mantidas sobre agitação por 4 h em refluxo (Figura 9). Após o término da reação, separou-se o sólido escuro por ação de um campo magnético, utilizando um ímã de neodímio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), lavou-se com água destilada até eliminar a base ainda presente no sistema medindo ($\text{pH} \sim 7$), em seguida, lavou-se uma vez com acetona. O material formado foi seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Figura 9 – Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de ferrita de manganês



Fonte: Dados da pesquisa.

4.2.2 Síntese do óxido de estrôncio

A preparação do óxido de estrôncio foi obtida a partir da calcinação do carbonato de estrôncio P.A em mufla a temperatura 1100 °C, por 300 minutos com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de acordo com a literatura (De Carvalho et al., 2013; Liu et al., 2007).

4.2.3 Preparo do catalisador SrO/MnFe₂O₄

O catalisador SrO/MnFe₂O₄ foi preparado pelo método de impregnação. O óxido de estrôncio e ferrita de manganês foram misturados nas proporções molares de 1:1, 3:1, 5:1, em experimentos diferentes, e foram adicionados em um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo 100 mL de acetona. O sistema foi mantido em refluxo por 24 h, a uma temperatura fixa de 55 °C, sob agitação constante. Após o término da reação, adicionou-se acetona para lavagem e separou-se magneticamente o material. Por último, colocou-se o sólido em uma chapa aquecedora a 50 °C até completa secagem. Após esse procedimento, o catalisador foi armazenado em um dessecador.

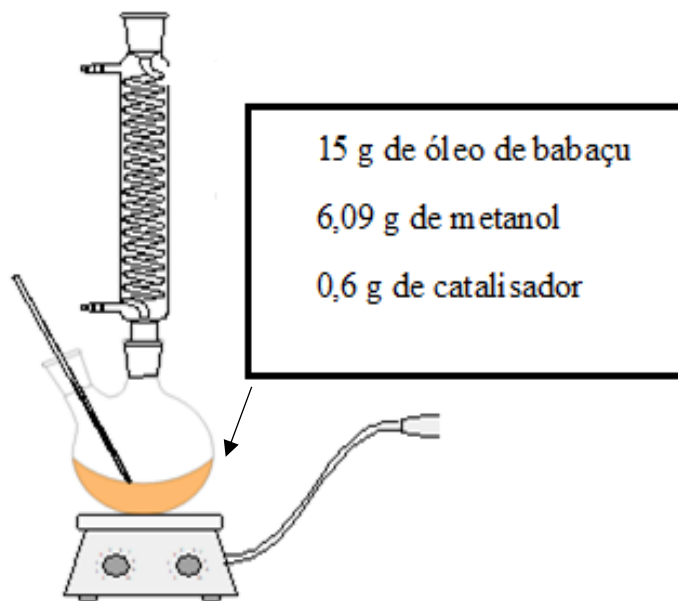
4.3 ESTUDOS CATALÍTICOS

4.3.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi conduzida em um balão de fundo redondo de 50 ml em banho de areia acoplado a um condensador. O catalisador SrO/MnFe₂O₄ foi misturado com metanol no balão, permanecendo sob agitação por 30 minutos; em seguida, adicionou-se o óleo de babaçu já aquecido a 65 °C à mistura, na proporção álcool/óleo correspondente a 9:1 e a porcentagem em massa de catalisador 4%. A reação foi mantida a 65 °C em agitação constante por 4 h. Após esse tempo, o catalisador foi separado da fase líquida com auxílio de um campo

magnético, em seguida foi lavado em um funil de separação três vezes, com água destilada aquecida a 70 °C para remover o glicerol formado e o metanol. Em seguida, após a lavagem, o biodiesel é colocado sob agitação por 10 minutos, em um béquer com Na₂SO₄ anidro para retirar os resíduos de água. Ao final, faz-se a filtração do biodiesel para a remoção de sabão e possíveis resíduos do catalisador; após a filtragem, coloca-se o biodiesel para aquecer a 60 ° C por 30 minutos, para retirar o metanol e armazenar em um frasco âmbar, para posteriores análises e testes catalíticos.

Figura 10 - Modelo representativo do sistema utilizado para reação de transesterificação



Fonte: Dados da pesquisa.

Proporção metanol/óleo, proporção SrO/MnFe₂O₄ e porcentagem de catalisador foram testados como variáveis para estudo de otimização das condições da reação de transesterificação (Tabela 3).

Tabela 3 – Otimização das condições da reação de transesterificação

Otimização das condições da reação de transesterificação	
Proporção óleo/metanol	6:1, 9:1, 12:1, 15:1
Proporção SrO/MnFe ₂ O ₄	1:1, 3:1, 5:1
Porcentagem catalisador (%)	1, 2, 3, 4, 5

Fonte: Dados de pesquisa.

4.3.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.3.3 Difração de raios X (DRX)

Os dados de Difração de Raios X (DRX) foram detectados por aparelho Bruker D8 Advance do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, com fonte de radiação monocromática de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 40 mA. Os dados de difração foram coletados entre 5 e 90° (2 θ) com resolução de 0,02° a uma velocidade de varredura de 4 ° min⁻¹. As informações obtidas foram utilizadas para identificar as fases e para determinação do diâmetro médio das partículas presentes nas amostras de ferrita de manganês, óxido de estrôncio e do catalisador.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador térmico da **Shimadzu, modelo DTG-60**, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de nitrogênio a 50 mL min^{-1} e faixa de temperatura de 30 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A análise de IV do catalisador foi realizada em um espectrômetro **Perkin Elmer-100**. Empregou-se a técnica de transmissão, usando pastilhas de KBr em um intervalo espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo **FESEM JEOL JSM-7401F** do Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo, equipado com canhão de emissão de campo operando em tensão de 15 kV. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram estudadas utilizando-se software **Image-Pro Plus versão 6.0 da Media Cybernetics, Inc.**

4.3.7 Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética foi conduzida em aparelho **Microsense modelo EZ9** do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A magnetização induzida por campo magnético foi realizada a temperatura ambiente com campo magnético máximo de 22 kOe e variações de temperatura na faixa de 77 a 1000 K. Os dados de coecividade magnética

e o campo de indução remanescente foram utilizados para caracterizar as propriedades magnéticas dos materiais analisados.

4.3.8 Análise Brunauer-Emmet Teller (BET)

A análise por BET (Brunauer-Emmet-Teller) foi utilizada para medir a área superficial específica e a distribuição de volume de poros do suporte magnético e do catalisador empregado. Os dados foram obtidos utilizando aparelho **Quantachrome Novawin da marca NOVA Instruments** do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal do Piauí com N₂ como gás de adsorção a temperatura de 120 °C com tempo de análise de 3 h. Para tratamento de dados foi utilizado software **Quantachrome Instruments version 2.2 da NOVA Instruments**.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

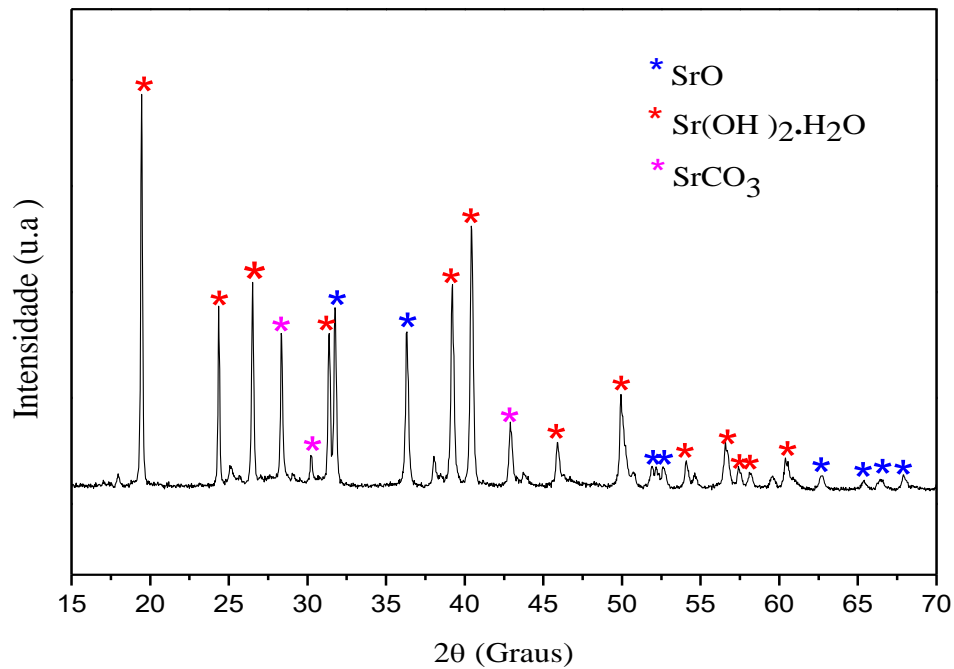
O rendimento do biodiesel é afetado por vários fatores, como quantidade de ácido graxo livre, proporção molar álcool, concentração de catalisador e tempo de reação (TARIQ et al., 2012). Fazendo um estudo da concentração do catalisador em relação ao suporte catalítico com o objetivo de avaliar o aumento do teor em mol de SrO no suporte MnFe_2O_4 , diferentes catalisadores foram preparados nas proporções molares 1:1, 3:1 e 5:1. Ressalta-se que o melhor rendimento do biodiesel foi obtido na proporção molar de 5:1; mediante isso as caracterizações do catalisador foram feitas nessa proporção.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO

5.1.1 – Difratoograma de raios X do SrCO_3 calcinado a 1100 °C

A análise de difração de raio X (Figura 11) ilustra os picos do SrO formados após a decomposição térmica do SrCO_3 , a 1100 °C, por 5 h. O SrCO_3 é um composto bastante estável termicamente (DE CARVALHO et al., 2013). Mediante isso, faz-se necessário a decomposição térmica em elevada temperatura para a formação do SrO e CO_2 . O difratograma mostra a sobreposição de três fases, sendo uma do SrO, outra do $\text{Sr(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e outra do SrCO_3 identificadas através das respectivas fichas cristalográficas do Joint Committee Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Figura 11 - Difratoograma de raios X do SrCO₃ calcinado a 1100 °C



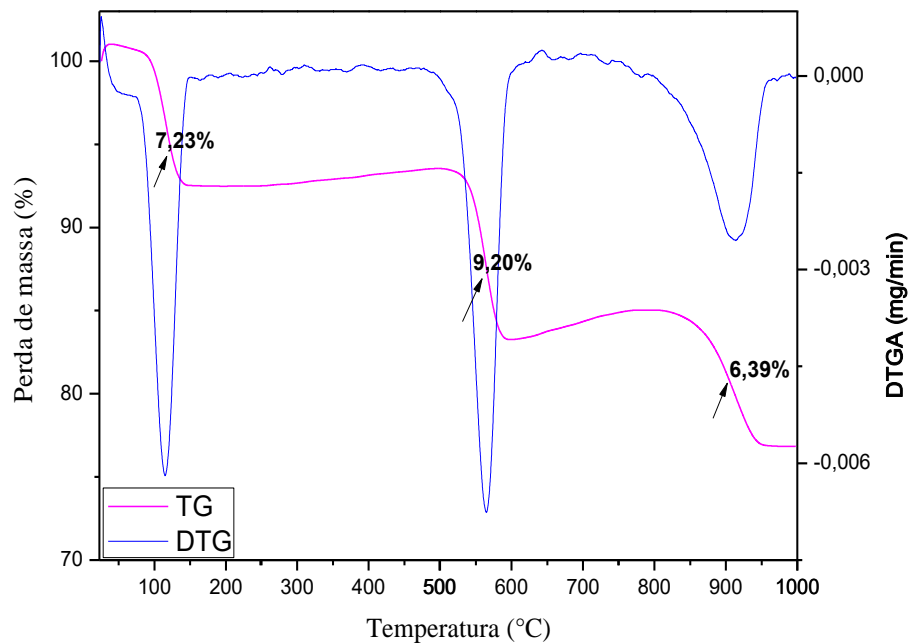
Fonte: Dados da pesquisa.

A presença do óxido de estrôncio é compatível com a ficha JCPDS 27-1304 e indica sua formação através do processo de decomposição do carbonato. A presença do SrCO₃ ainda é observada (JCPDS 52-1526), mesmo após a decomposição térmica a 1100 °C, devido a reação do SrO com CO₂ atmosférico, formando novamente uma pequena quantidade de carbonato (DIAS et al., 2012; CORREA et al., 2014). A presença de Sr(OH)₂•H₂O, pode ser explicada pelo caráter higroscópico desse material, pois o óxido de estrôncio reage com a água proveniente da umidade do ar devido exposição do catalisador durante a calcinação, período de promoção do resfriamento da mufla, bem como seu armazenamento. A literatura dispõe de resultados semelhantes (BACCE et al., 2001).

5.1.2 – Análise termogravimétrica do SrCO₃ calcinado a 1100 °C

A análise termogravimétrica do SrO após calcinação a 1100 °C (Figura 12) processa-se em três etapas: a primeira etapa representa uma perda de massa de 7,23%, correspondente à eliminação de água adsorvida na superfície do material entre 31-130 °C; a segunda perda de massa de 9,20%, ocorrida entre 500-580 °C, refere-se à decomposição do Sr(OH)₂; a terceira perda de 6,39% entre 802-908 °C, deve-se à decomposição do SrCO₃. Mostrando que após a decomposição do SrCO₃, 77,2% em massa é de SrO.

Figura 12 - Análise termogravimétrica do SrCO₃ calcinado a 1100 °C

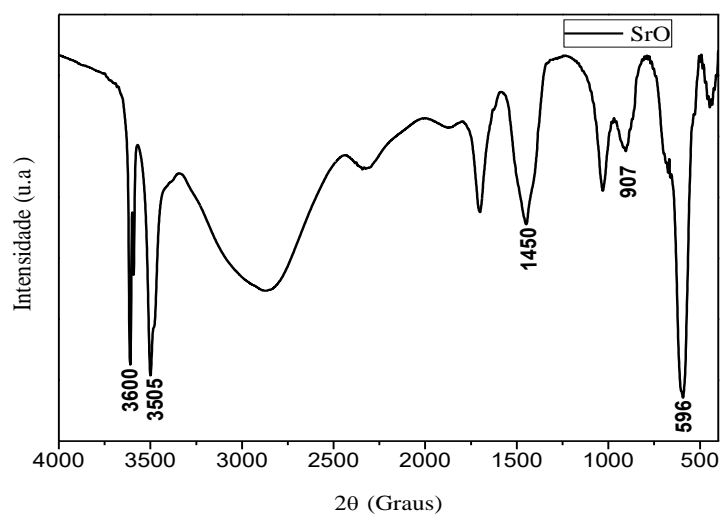


Fonte: Dados da pesquisa.

5.1.3 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho do SrCO₃ calcinado a 1100 °C

De acordo com os resultados do espectro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier da amostra de SrCO₃ calcinada a 1100 °C. (Figura 13), pode-se observar os espectros do SrO o aparecimento da banda em aproximadamente 596 cm⁻¹, característica do estiramento da ligação Sr-O, indicando que houve a formação de SrO pela decomposição térmica do SrCO₃ (DE CARVALHO et al., 2013). O aparecimento de bandas entre 3600 cm⁻¹ e 3505 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento do grupo OH (uma do OH associado através da ligação de hidrogênio e outro de OH livre, respectivamente), presente no composto Sr(OH)₂ (CORREA et al., 2014). O SrO é muito higroscópico, ocasionando assim a formação do Sr(OH)₂ e proporcionando o aparecimento do grupo funcional citado (BACCE et al., 2001). As bandas em aproximadamente 1450 e 907 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao alongamento das ligações carbono e oxigênio dos íons CO₃²⁻, provindas do composto SrCO₃ (DE ABREU et al., 2017).

Figura 13- Espectro vibracional na região do infravermelho do SrCO₃ calcinado a 1100 °C



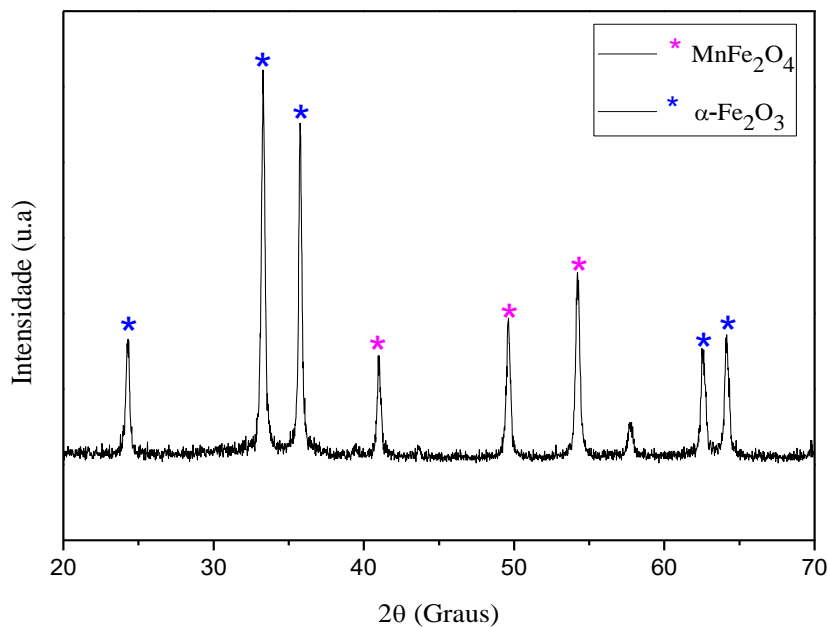
Fonte: Dados da pesquisa.

5.2 – CARACTERIZAÇÃO DA MnFe_2O_4

5.2.1 – Difratoograma de raios X da MnFe_2O_4 calcinada a 500 °C

A análise de difração de raio X da MnFe_2O_4 calcinada a 500 °C revela a formação da fase MnFe_2O_4 (Figura 14), com estrutura cúbica e grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ de acordo com a ficha JCPDS 01-073-1964. Baldissera et al. (2014) afirmaram que a ferrita de manganês calcinada a 500°C permite a estabilização de sua estrutura e a não formação de fases intermediárias. No entanto, observam-se picos referentes a hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com estrutura romboédrica e grupo espacial $\text{R}\bar{3}\text{c}$, de acordo com a ficha JCPDS 79-1741. O difratograma mostra que ocorreu uma desagregação estrutural da fase espinélio, podendo assim sugerir que houve formação da fase α -hematita.

Figura 14 - Difratoograma de raios X da MnFe_2O_4 calcinada a 500 °C

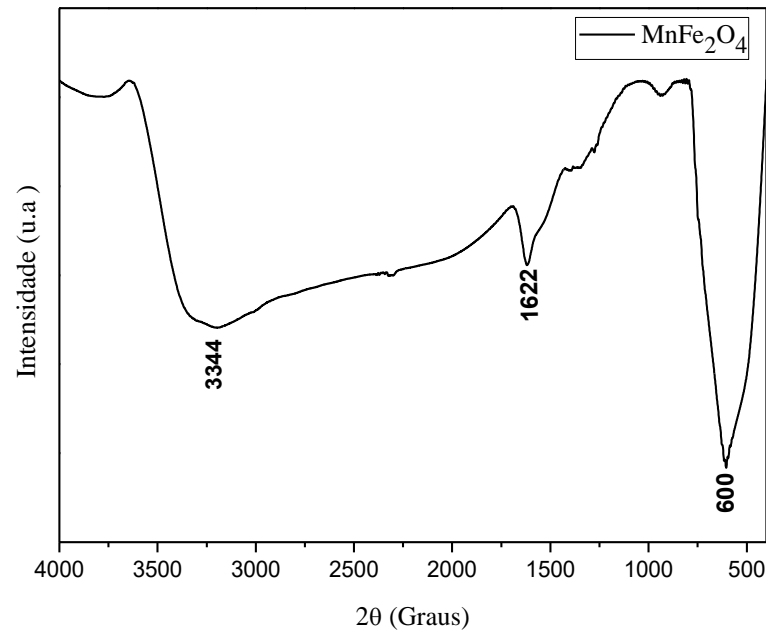


Fonte: Dados da pesquisa.

5.2.2 – Espectro vibracional na região do infravermelho da MnFe_2O_4 calcinada a 500 °C

Espectro vibracional na região do infravermelho da MnFe_2O_4 (Figura 15) apresenta uma banda referente às vibrações das ligações M-O em aproximadamente 600 cm^{-1} , sendo essa atribuída a vibração de estiramento intrínseco de Fe^{3+} nos sítios tetraédricos (DENG et al., 2016). Bandas entre $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ referem-se às vibrações de estiramento intrínseco dos íons metálicos nos sítios tetraédricos (KURTAN et al., 2016; GOYAL et al., 2014). Considerando que a estrutura da ferrita é um espinélio invertido, e que todos os cátions bivalentes estão em sítios octaédricos, e que metade dos trivalentes está em sítios tetraédricos e metade em sítios octaédricos, as ligações metal-oxigênio dos sítios octaédricos equivalem tanto a íons Mn^{+2} como para parte dos íons Fe^{+3} , sendo essas visualizadas em um intervalo de $410\text{-}430\text{ cm}^{-1}$, no entanto não podem ser observadas já que o espectro de infravermelho é obtido em varreduras na faixa de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ (GOYAL et al., 2014; YAMAGUCHI et al., 2016). A literatura mostra que a banda intensa em torno de 600 cm^{-1} já é indício claro de se tratar de um espinélio invertido característico (KARIMI et al., 2016). As bandas de frequência aproximada em 1622 e 3344 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação da água $\delta\text{H-O-H}$ e estiramento $\nu\text{-O-H}$ da água (SHEN et al., 2015; YAMAGUCHI et al., 2016).

Figura 15 - Espectro vibracional na região do infravermelho da $MnFe_2O_4$

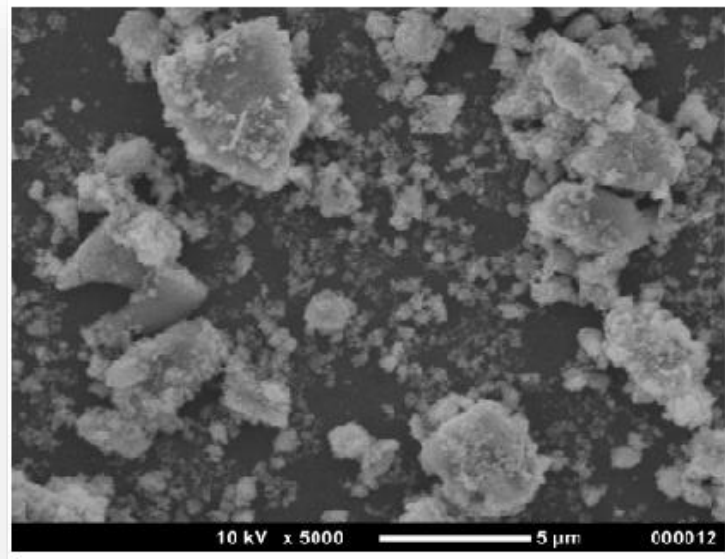


Fonte: Dados da pesquisa.

5.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura da $MnFe_2O_4$ calcinada a 500 °C

Foram realizadas análises de MEV com finalidade de verificar informações como tamanho, morfologia e estado de aglomeração das partículas. Na figura 16 pode-se observar, por meio das micrografias, que a $MnFe_2O_4$ apresenta um aglomerado de partículas, com forma heterogênea e tamanhos irregulares, não sendo possível calcular o tamanho de partículas.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura da MnFe_2O_4

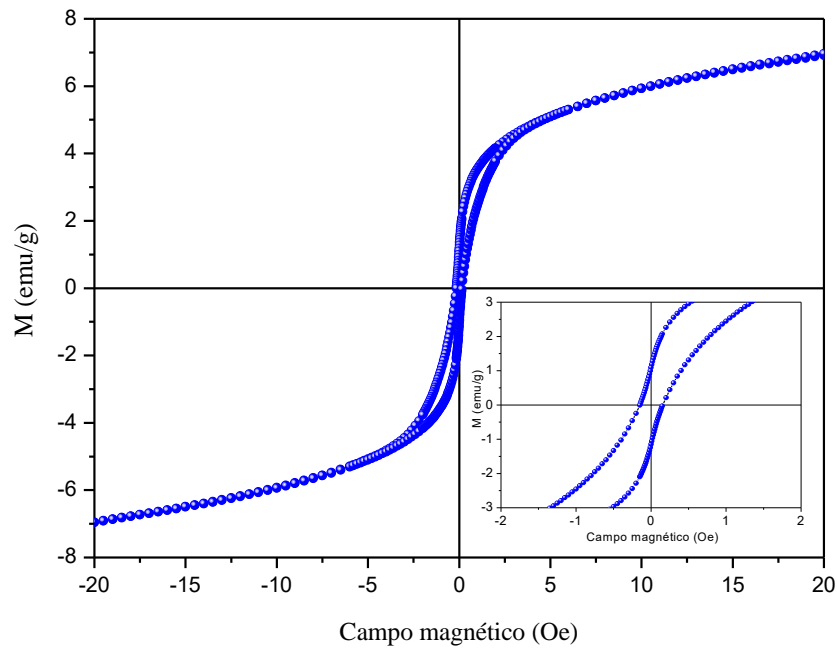


Fonte: Dados da pesquisa.

5.2.4 – Magnetômetro de amostra vibrante da MnFe_2O_4 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$

As propriedades magnéticas da MnFe_2O_4 foram estudadas à temperatura ambiente por magnetização por vibração de amostra (VSM), sob o campo magnético de $\pm 22\text{ KOe}$.

Como pode ser visto, o gráfico representado na figura 17 mostra a curva da medida, sendo possível observar a magnetização de saturação e obter informações sobre suas características magnéticas. Assim, o suporte magnético (MnFe_2O_4) possui magnetização por saturação de $\approx 7,1\text{ emu/g}$, embora este valor de magnetização possa ser considerado baixo comparados com os valores relatados na literatura mostrado na Tabela 4, é suficiente para assegurar a separação magnética sob um campo magnético. A MnFe_2O_4 , apresenta campo coercitivo $H_C = 152\text{ Oe}$, contudo não pode ser descartado partículas com caráter superparamagnético, uma vez que a saturação magnética não foi alcançada com campo de 22 KOe disponível.

Figura 17 - Curva de magnetização da $MnFe_2O_4$ 

Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 4 – Magnetização de saturação da ferrita de manganês relacionadas a literatura

$MnFe_2O_4$	Magnetização de saturação	Literatura
$MnFe_2O_4$	45,9 emu/g	CUI et al 2013
$MnFe_2O_4$	15,78 emu/g	NASERI et al 2011
$MnFe_2O_4$	45,6 emu/g	MONFARED et al 2017
$MnFe_2O_4$	46,0 emu/g	VIGNESH et al 2017
$MnFe_2O_4$	7,1 emu/g	DADOS DE PESQUISA

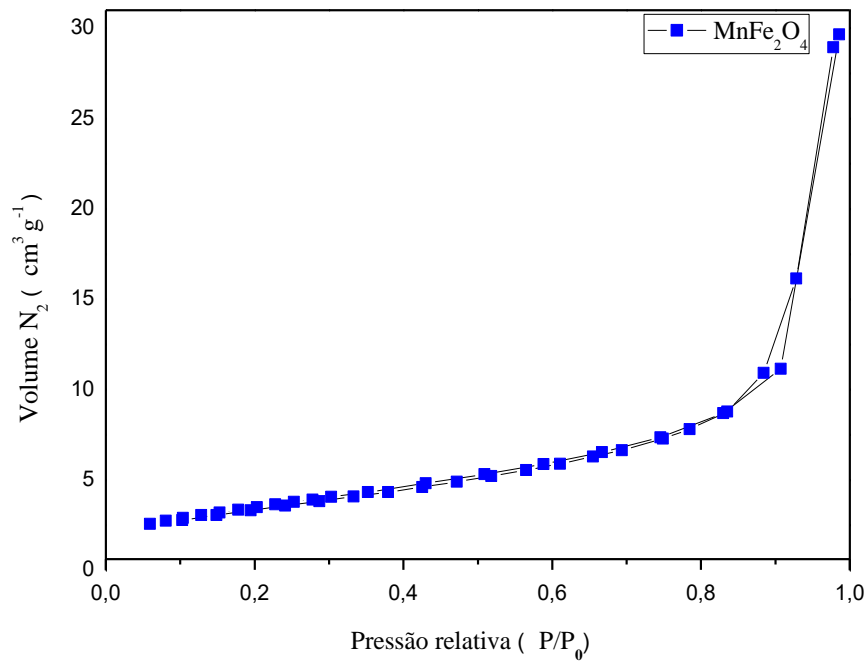
Fonte: Cui et al., 2013; Naseri et al., 2011; Monfared et al., 2017; Vignesh et al., 2017.

5.2.5 – Medida da área superficial da MnFe_2O_4 calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$

A medida da área superficial específica do suporte catalítico (MnFe_2O_4) calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, através da análise de BET observou-se que a ferrita de manganês apresenta área superficial específica de $1,245\text{ m}^2/\text{g}$ com volumes de poro $4,589\text{ cm}^3/\text{g}$.

Analisando as isotermas de adsorção - dessorção de nitrogênio (Figura 18), o suporte magnético MnFe_2O_4 exibe uma isoterma do tipo III, com tipo de histerese H3 e presença de mesoporos nos sólidos, denominados condensação capilar; estão associados a agregados de partículas em forma de placa, originando poros em fendas entre placas paralelas (KURTAN et al., 2016; GOYAL et al., 2014; YAMAGUCHI et al., 2016; IUPAC, 1995).

Figura 18 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da MnFe_2O_4 calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$



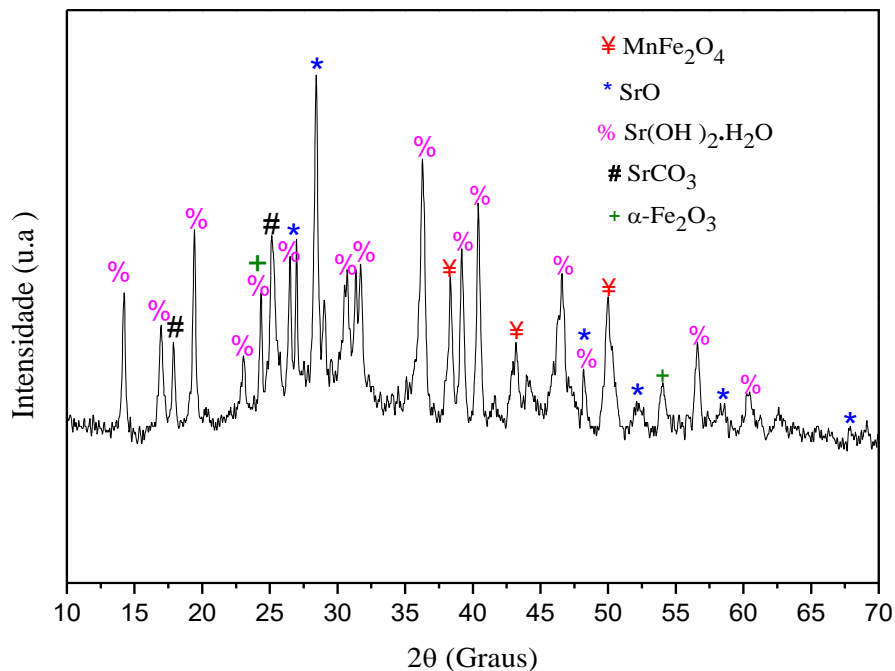
Fonte: Dados da pesquisa.

5.3 – CARACTERIZAÇÃO DO CATALIZADOR SrO/MnFe₂O₄

5.3.1 – Difratoograma de raio X do SrO/MnFe₂O₄

O difratograma de raios X do catalisador SrO/MnFe₂O₄ (Figura 19) mostra os principais picos referentes à presença das fases do catalisador. Mediante isso, pode-se observar que o catalisador apresenta além do SrO (JCPDS 7-234) e MnFe₂O₄ (JCPDS 01-089-2807), outras fases, bem como a presença do Sr(OH)₂·H₂O (JCPDS 72-57), SrCO₃ (JCPDS 84-1778) e α-Fe₂O₃ (JCPDS 79-1741). O tamanho médio das partículas do catalisador, calculado utilizando a fórmula de Scherrer, foi de 273 nm.

Figura 19 - Difratoograma de raios X do catalisador SrO/MnFe₂O₄

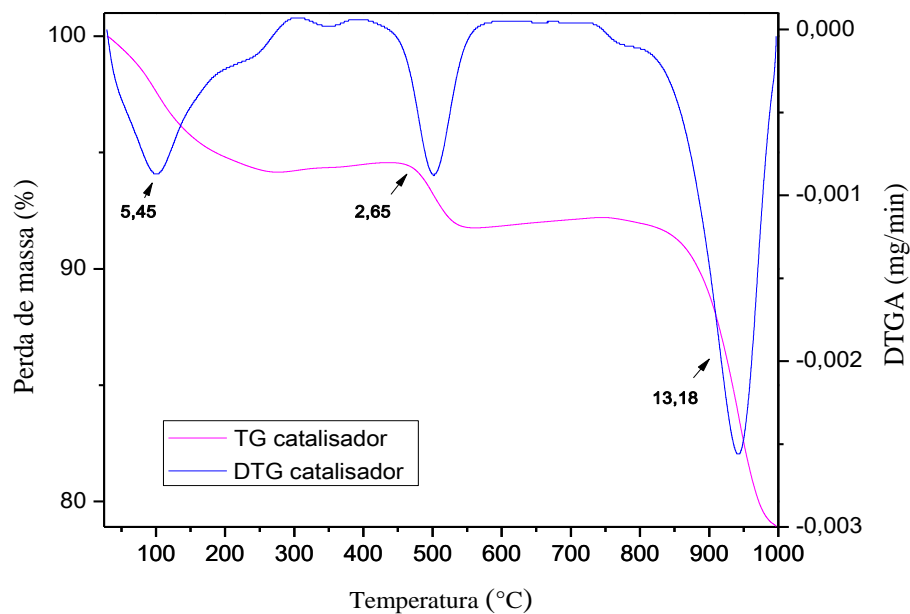


Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.2 – Análise termogravimétrica do SrO/MnFe₂O₄

As curvas de TG-DTG do catalisador estão representadas na figura 20. Os resultados da amostra SrO/MnFe₂O₄ pode ser divididos em três eventos de perda de massa: o primeiro ocorreu na faixa de temperatura de 39-124 °C e sugere a eliminação de água adsorvida na superfície do material, com perda de massa de 5,45%; o segundo evento ocorreu no intervalo de 487-509 °C, com uma perda de massa de cerca de 2,65%, devido à decomposição de Sr(OH)₂ a SrO; o terceiro evento, com perda de massa de 13,18%, na faixa de 929-952 °C, refere-se à decomposição de SrCO₃ em SrO e CO₂. (BACCE et al., 2001).

Figura 20 - Análise termogravimétrica do catalisador SrO/MnFe₂O₄

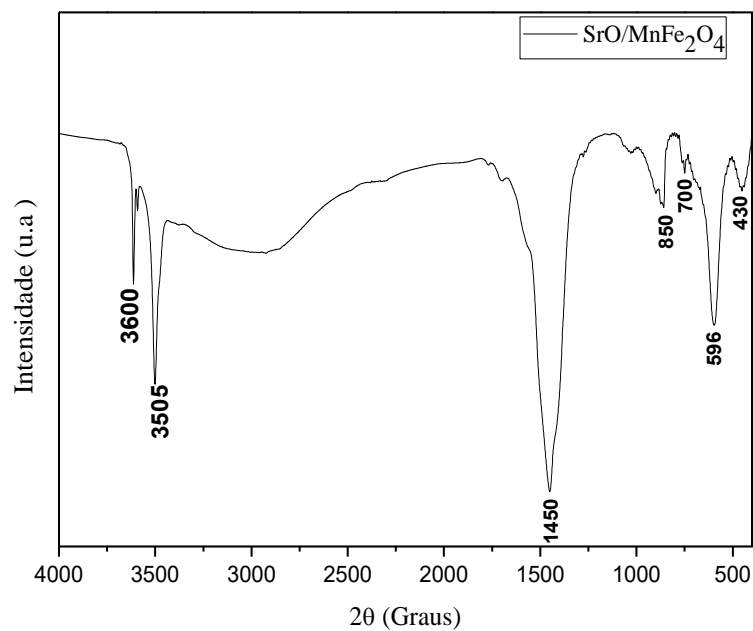


Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.3 – Espectro vibracional na região do infravermelho do SrO/MnFe₂O₄

O espectro do catalisador SrO/MnFe₂O₄ (Figura 21) mostra bandas de estiramento aproximadamente em 596 e 430 cm⁻¹ características da ligação Sr-O. A banda em 596 cm⁻¹ do SrO encontra-se sobreposta a do MnFe₂O₄. Observa-se estiramentos em 3600 e 3505 cm⁻¹ do grupo OH, mostrando que o catalisador apresenta hidróxido de estrôncio, devido a higroscopicidade do SrO; já a presença de bandas em 700, 850 e 1450 cm⁻¹ indicam ligações carbonila de carbonato de estrôncio (DE CARVALHO et al., 2013; DE ABREU et al., 2017).

Figura 21 - Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador SrO/MnFe₂O₄

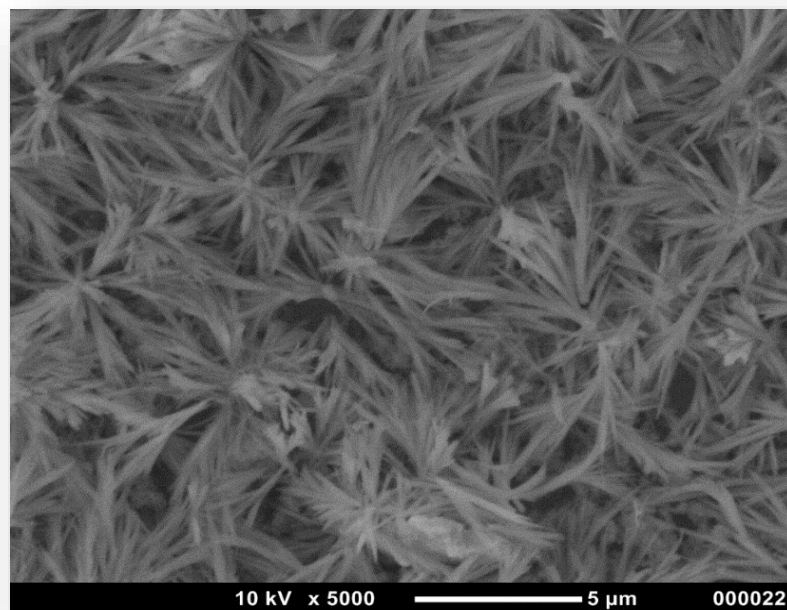


Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.4 – Microscopia eletrônica de varredura do SrO/MnFe₂O₄

A figura 22 apresenta as morfologias do catalisador SrO/MnFe₂O₄, observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a mistura do SrO com MnFe₂O₄ nota-se um aglomerado de partículas e a mudança na forma de partículas para agulhas bem definidas. Ressalta-se que os resultados do catalisador são semelhantes da literatura (BACCE et al., 2001; DE CARVALHO et al., 2013; DIAS et al., 2012) e apresentam mistura de SrO+SrCO₃+Sr(OH)₂ aderidas no suporte.

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador SrO/MnFe₂O₄

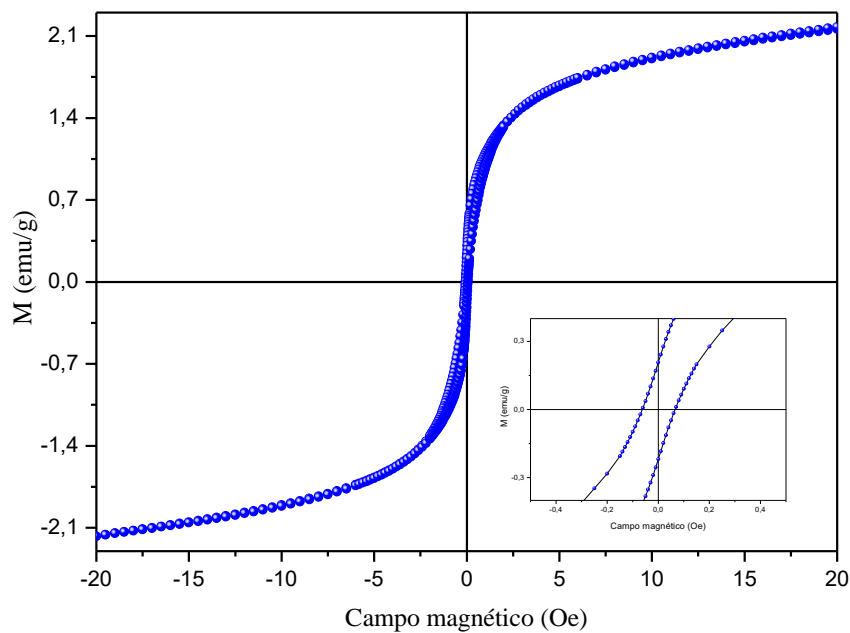


Fonte: Dados da pesquisa.

5.3.5 – Magnetômetro de amostra vibrante do SrO/MnFe₂O₄

A figura 23 mostra medidas magnéticas exercidas sobre o catalisador SrO/MnFe₂O₄, sob campo magnético aplicado de ± 22 KOe. Pode-se observar que o catalisador possui uma magnetização por saturação de apenas $\approx 2,2$ emu/g. Uma redução de magnetização já era esperada, devido à impregnação do SrO na superfície de MnFe₂O₄ que foi numa proporção molar de 5:1. O catalisador à temperatura ambiente, apresenta campo coercitivo $H_C = 64$ Oe.

Figura 23 - Curva de magnetização do catalisador SrO/MnFe₂O₄



Fonte: Dados da pesquisa.

5.4 – ATIVIDADE CATALÍTICA

Na tabela 5, encontra-se a composição química em porcentagem do óleo de babaçu. Observa-se que este apresenta excelentes características para a produção de biodiesel, devido sua composição possuir um grande teor de ácido láurico, que segundo a literatura (LIMA et al., 2007), facilita a reação de transesterificação, visto que sua cadeia curta interage com maior eficácia com o agente transesterificante e com o catalisador.

Tabela 5 - Composição em ácidos graxos do óleo de babaçu usado neste trabalho

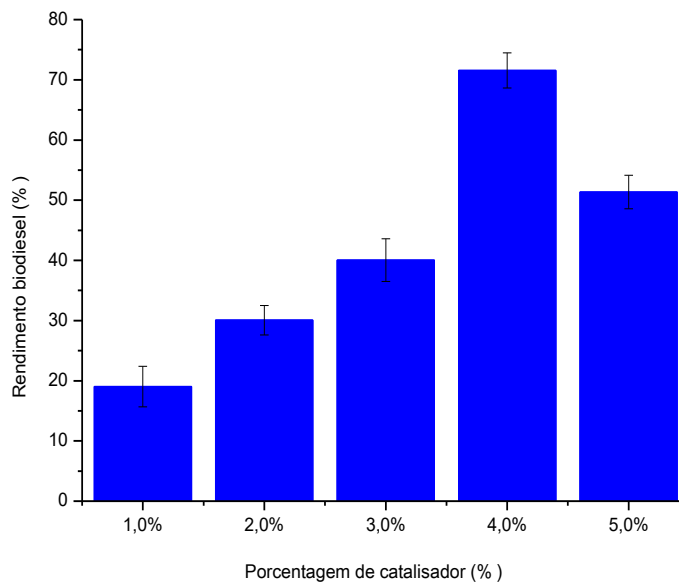
Ácido graxo	Percentual (%)
Caprílico – C8.0	5,05
Cáprico – C10.0	5,08
Láurico – C12.0	48,7
Mirístico – C14.0	17,06
Palmítico – C16.0	8,20
Estereárico – C18.0	2,4
Oléico – C18.1	11,8
Linoléico – C18.2	1,6

Fonte: Dados de pesquisa.

5.4.1 – Efeito da porcentagem do catalisador sobre a atividade catalítica

O efeito da concentração do catalisador (calculado em porcentagem em massa com relação ao óleo) foi estudado. As porcentagens testadas foram: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; e 5,0% de catalisador. A partir dos resultados apresentados na figura 10, observa-se que, quanto maior a porcentagem de catalisador, maior o rendimento do biodiesel. Quando 4% (m/m) foram utilizados, obteve-se um rendimento de biodiesel equivalente a 72%. Observou-se que a concentração superior a 4% diminuiu o rendimento do biodiesel; isso se dá, possivelmente, devido à fraca difusão entre o álcool, catalisador e óleo (DE ABREU et al., 2016).

Figura 24 - Efeito da porcentagem do catalisador SrO/MnFe₂O₄



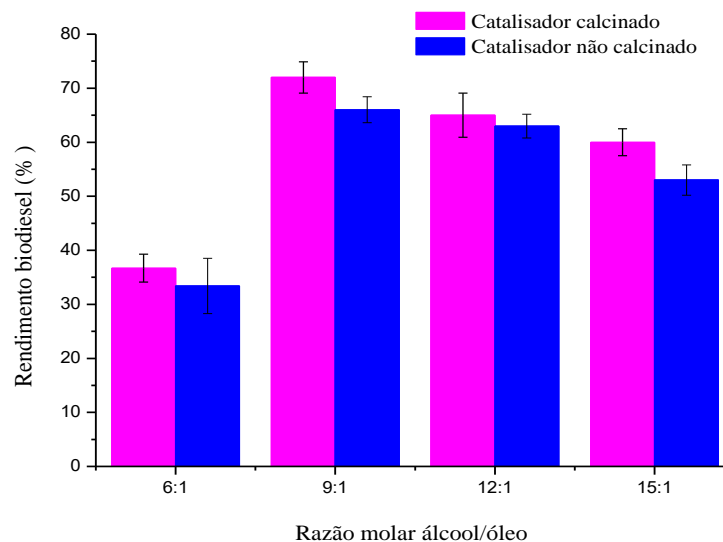
Fonte: Dados da pesquisa.

5.4.2 – Efeito da proporção molar álcool/óleo do catalisador sobre a atividade catalítica

Testes com diferentes proporções molares álcool/óleo (Figura 25) para a reação de transesterificação foram feitas fixando o catalisador em 4% e a temperatura em 65 °C. Foi possível observar que a variação nas proporções álcool/óleo (6:1, 12:1 e 15:1) apresentou um menor rendimento do catalisador em relação à proporção de 9:1, sugerindo que a redução do rendimento com o uso de proporções maiores álcool/óleo ocorre, possivelmente, devido à diminuição relativa da concentração do catalisador (LIU et al., 2016).

Pode-se observar, ainda que os catalisadores não calcinados em proporções de álcool/óleo de 6:1, 9:1, 12:1 e 15:1 apresentaram menor rendimento que os catalisadores calcinados nas mesmas proporções. Assim, o catalisador calcinado na proporção 9:1 apresentou o melhor rendimento, atingindo 72%.

Figura 25 - Efeito da razão molar álcool/óleo do catalisador SrO/MnFe₂O₄



Fonte: Dados da pesquisa.

5.4.3 – Efeito da proporção do catalisador SrO/MnFe₂O₄ sobre a atividade catalítica

Com o objetivo de avaliar o aumento do teor em mol de SrO no suporte MnFe₂O₄, diferentes catalisadores (6 no total) foram preparados (Tabela 6).

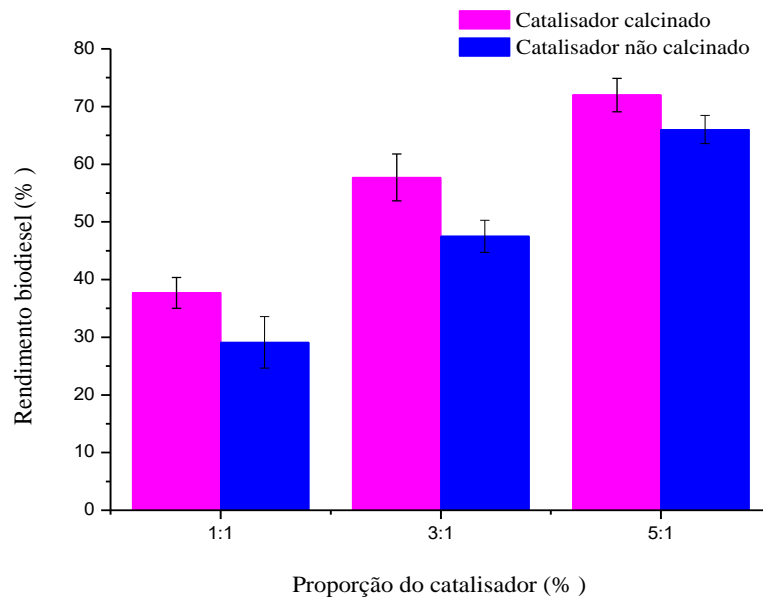
Tabela 6 - Diferentes catalisadores preparados

Não calcinado	Calcinado
1:1 SrO/MnFe ₂ O ₄	1:1 SrO/MnFe ₂ O ₄
3:1 SrO/MnFe ₂ O ₄	3:1 SrO/MnFe ₂ O ₄
5:1 SrO/MnFe ₂ O ₄	5:1 SrO/MnFe ₂ O ₄

Fonte: Dados de pesquisa.

A figura 26 mostra o rendimento do catalisador SrO/MnFe₂O₄. Assim, foi possível observar que o aumento na quantidade do SrO aumenta o rendimento do produto da reação. A proporção molar 5:1 SrO/MnFe₂O₄ apresentou rendimento de 66% de biodiesel para catalisador não calcinado, enquanto que essa mesma proporção de 5:1 com catalisador calcinado apresentou o aumento de 72%. Mediante isso, observa-se que, à medida que aumenta a proporção estrôncio/ferrita, ocorre uma maior interação com os reagentes e, conseqüentemente, maior rendimento, mostrando que o catalisador calcinado apresenta melhor atividade catalítica.

Figura 26 - Efeito da proporção do catalisador SrO/MnFe₂O₄



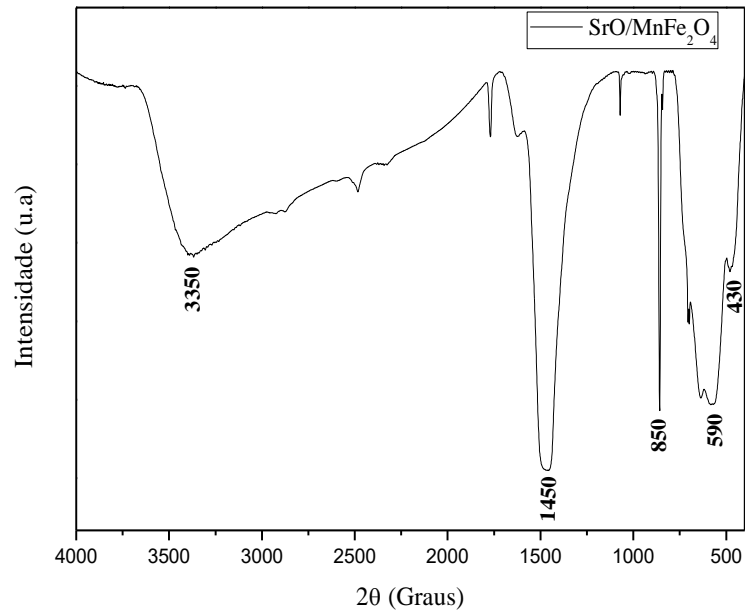
Fonte: Dados da pesquisa.

5.5 REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR SrO/MnFe₂O₄

5.5.1 – Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador reutilizado

O espectro de infravermelho do catalisador SrO/MnFe₂O₄ reutilizado mostrado na Figura 27 apresenta bandas de absorção características da MnFe₂O₄ em aproximadamente 590 e 430 cm⁻¹ atribuídas às ligações metal-oxigênio tetraédricos e octaédricos, respectivamente, a banda aproximadamente em 3350 cm⁻¹ é característica do estiramento da água, indicadas da presença de água adsorvidas a superfície da ferrita de manganês. O estiramento de ligação 430 cm⁻¹ da ferrita de manganês encontra-se sobreposto ao do óxido de estrôncio. Bandas fortes em 1450 e 850 cm⁻¹ caracterizam ligações carbonila de carbonato de estrôncio.

Figura 27 – Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador SrO/MnFe₂O₄ reutilizado

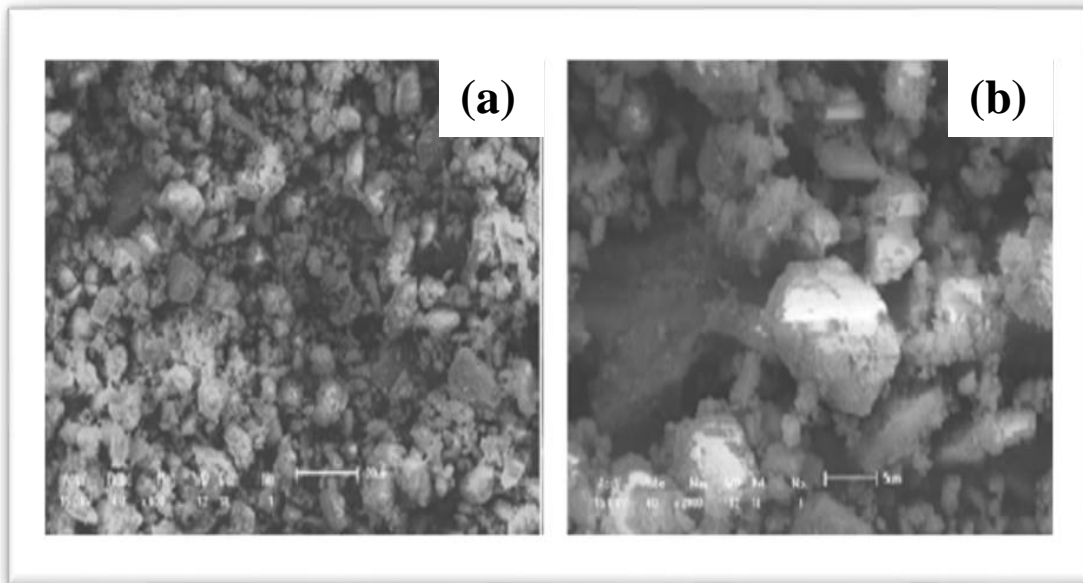


Fonte: Dados da pesquisa.

5.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador reutilizado

Foi avaliada a microscopia eletrônica de varredura do catalisador (SrO/MnFe₂O₄) reutilizado. A figura 28.a mostra que este material é formado por aglomerados de partículas com tamanhos relativamente pequenas com forma heterogênea. Uma imagem mais ampliada (Figura 28.b) nos permite observar que o catalisador no estado sólido apresenta estruturas irregulares e partículas com tamanho médio de 5,0 μm como mostrado nas imagens (a) e (b) e apresentam forma arredondada.

Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura do catalisador no primeiro ciclo de reutilização



Fonte: Dados da pesquisa.

5.5.3 – Atividade do catalisador reutilizado

O catalisador $\text{SrO}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ apresentou atividade com rendimento de 72% no primeiro ciclo reacional, nas condições otimizadas mostradas anteriormente; no entanto, não apresentou atividade significativa na reação de reutilização. A diminuição no rendimento da reação após o primeiro ciclo de reutilização já poderia ser esperada, pois segundo Yoo et al, (2010) parte do óxido de estrôncio pode ter reagido com o metanol formando o $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ no primeiro ciclo reacional, diminuindo a razão molar do SrO sobre a superfície da MnFe_2O_4 ; outra explicação para drástica redução da atividade catalítica ou perda total de catalisadores a base de SrO, segundo Chen et al, (2012) pode estar relacionada à formação de sabão, devido a reação entre o SrO dissolvido em glicerol e ácidos graxos livres presentes no óleo. Assim sendo, a primeira execução não é suficiente para desativar o catalisador, mas na segunda execução o sabão pode

cobrir os sítios ativos na superfície do catalisador, resultando na perda completa da atividade catalítica.

A perda total do catalisador do SrO/MnFe₂O₄ é sugerida pela potencial lixiviação do SrO, devido a solubilidade do álcool no meio reacional como todo, causando a desativação significativa do catalisador, já que alguns catalisadores diminuem a atividade ou desativam o catalisador por completo quando submetidos a reutilização depois de subsequentes ciclos.

O bloqueio dos sítios ativos por adsorção de produtos em especial o sabão e glicerol ou reagentes da reação na superfície do catalisador é tido como principal fator de envenenamento de catalisadores sólidos heterogêneos em reações de transesterificação causando a desativação catalítica.

Com o objetivo de provar que estava ocorrendo a lixiviação do SrO no primeiro ciclo reacional e, por esse motivo, não ocorreu reação significativa no segundo ciclo, nova impregnação foi realizada com SrO no MnFe₂O₄, observou-se que o catalisador voltou a apresentar atividade catalítica com rendimento reacional de 42%. Ao testar a reutilização do catalisador reimpregnado, observou-se que o mesmo não apresentou uma atividade catalítica satisfatória, com rendimento inferior a 1%.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

O método de síntese de co-precipitação da MnFe_2O_4 é simples e apresenta baixo custo, o difratogramas das análises de DRX mostram a formação de duas fases, tanto da ferrita de manganês como da α -hematita. A ferrita, após a síntese, apresenta baixa cristalinidade; no entanto, isso é corrigido após a calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

A impregnação do catalisador $\text{SrO/MnFe}_2\text{O}_4$ foi testada em várias proporções: de 1:1, 3:1 e 5:1, evidenciando que a proporção 5:1 apresentou melhor rendimento para a produção de biodiesel em reações de transesterificação ao longo de vários ciclos. Portanto, o catalisador $\text{SrO/CoFe}_2\text{O}_4$ (5:1) mostrou-se mais eficiente, com maior rendimento (de 72%), para produção do biodiesel, a partir do óleo de babaçu.

Os resultados de raios X (DRX) mostraram que o catalisador $\text{SrO/MnFe}_2\text{O}_4$ (5:1) apresenta cristalinidade e confirmam a presença do SrO e MnFe_2O_4 , bem como a presença de misturas $\text{SrCO}_3 + \text{Sr(OH)}_2$. As análises de infravermelho (FITR) comprovaram a formação do catalisador desejado.

No entanto, durante o teste de reutilização, observou-se um decréscimo de rendimento, sendo que o mesmo não apresentou uma atividade catalítica satisfatória, com rendimento inferior a 1%. Isso pode ser explicado devido ao óxido de estrôncio ser muito reativo à temperatura ambiente, que reage com a água presente no ar, formando hidróxido de estrôncio. Ao interagir com o metanol reagente da etapa de transesterificação, desprende-se do suporte e se perde na fase hidrofílica, após lavagem do biodiesel. Com isso, a proporção estequiométrica de síntese do catalisador é alterada, podendo explicar a não reutilização do catalisador nos ciclos subsequentes de utilização, em reações de transesterificação.

Outra possibilidade é que parte do óxido de estrôncio pode ter reagido com o metanol formando o $\text{Sr(OCH}_3)_2$ no primeiro ciclo reacional, ou possivelmente o baixo rendimento do catalisador, posterior ao primeiro ciclo, pode estar relacionado com uma potencial lixiviação do SrO para o meio reacional causando assim a desativação do catalisador.

Na reação de transesterificação, foram estudadas as condições de reações; assim, o biodiesel obtido apresentou melhor rendimento de (72%), com temperatura de 65 °C, utilizando uma proporção metanol/óleo de 9:1, 4% de catalisador em 4 h de reação.

REFERÊNCIAS

- AMIRABADIZADEH, A.; SALIGHE, Z.; SARHADDI.; LOTFALLAHI, Z. Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 434, p. 78-85, 2017.
- BACCE, E. D.; PIRES, A. M.; DAVALOS, M. R.; JR, M. J. Thermal decomposition and rehydration of strontium oxalate: morphological evolution. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 443-452, 2001.
- BALDISSERA, M. R, DA SILVA, M. R. A, SILVEIRA, R. M. LIMA, S. A. MAIA, M. R. DA SILVA, D. A. W. SOARES, R. GIMENES. Síntese e caracterização de ferritas de Zn e Mn provenientes de pilhas inutilizadas. **Cerâmica**, v. 60, p. 52-56, 2014.
- BECYTE, V.; MAZEIKA, K.; RAKICKAS, T.; PAKSTAS, V. Study of magnetic and structural properties of cobalt-manganese ferrite nanoparticles obtained by mechanochemical synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 172, p. 6-10, 2016.
- BORLIDO, L.; AZEVEDO, A. M.; ROQUE, A. C. A.; BARROS, M. R. A. Magnetic separations in biotechnology. **Biotechnology Advances**. v. 31, p. 1374-1385, 2013.
- BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 723-730, 2015.
- CALLISTER, JR. W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 5a. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC editora, 2000.
- CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering**. Seventh Ed ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- CANACKI, M; GERPEN, J. V. Biodiesel production via acid catalysis. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p. 1203, 1999.
- CANTRELL, D. G.; GILLIE, L. J.; LEE, A. F.; WILSON, K. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, p. 183-190, 2005.
- CHEN, C. L.; HUANG, C. C.; TRAN, D. T.; CHANG, J. S. Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 8-13, 2012.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.
- CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.

CORREA, R. R.; PACHOAL, C. W.; DOMINICI, J. L. P. Preparation and characterization of nickel and coal-doped barium hexaferrite. **Cerâmica**, v. 59, p. 518-521, 2013.

CORREA, F. G.; MARÍNEZ, J. B. Combustion synthesis process for the rapid preparation of high-purity SrO powders. **Materials Science-Poland**, v. 32, p. 682-687, 2014.

CUI, H. J.; SHI, J. W.; YUAN, B.; FU, M. L. Synthesis of porous magnetic ferrite nanowires containing Mn and their application in water treatment. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, p. 5902-5907, 2013.

DE ABREU, W. C.; DE MOURA, C. V. R.; COSTA, J. C. S.; DE MOURA, E. M. Strontium and Nickel heterogeneous catalysts for biodiesel production from macow oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 28, 319-327, 2017.

DE CARVALHO, L. M. G. et al. Heterogeneous catalysis afford biodiesel of babassu, castor oil and blends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, p. 550-557, 2013.

DENG, J.; FENG, S.; MA, X.; TAN, C.; WANG, H.; ZHOU, S.; ZHANG, T.; LI, J. Heterogeneous degradation of orange II with peroxy monosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 . **Separation and Purification Technology**, v. 167, p. 181-189, 2016.

DE MOURA, C. V. R., CASTRO, A. G., DE MOURA, E. M., SANTOS JR., J. R., MOITA NETO, J. M. Heterogeneous catalysis of babassu oil monitored by thermogravimetric analysis. **Energy Fuels**, v. 24, p. 6527-6532, 2010.

DE MOURA, E. M.; GARCIA, M. A. S.; GONÇALVES, R. V.; KIYOHARA, P. K.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Gold nanoparticles supported on magnesium ferrite and magnesium oxide for selective oxidation of benzyl alcohol. **RSC Advances**, v. 5, p. 15035-15041, 2015.

DIAS, A. P. S.; BERNARDO, J.; FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry. **Fuel Process. Technol**, v. 102, p. 146-155, 2012.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 207-217, 2008.

DI SERIO, M.; LEDDA, M.; COZZOLINO, M.; MINUTILLO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3009-3014, 2006.

EVANGELISTA, J. P. C.; GONDIM, A. D.; SOUZA, L. D. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 887-894, 2016.

FALCÃO, M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2016.

FARID, M. T.; AHMAD, I.; KANWAL, M.; ALI, I. Effect of praseodymium ions on manganese based spinel. **Chinese Journal of Physics**, v. 55, p. 813-824, 2017.

FERRARI, A. ROSELI.; OLIVEIRA, V. DA SILVA.; SCABIO, ARDALLA. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, p. 19-23, 2005.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 870-873, 2006.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. DA SILVA. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de Transesterificação in situ de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v.33, p.1859-1862, 2010.

GOYAL, A.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Facile reduction of nitrophenols: comparative catalytic efficiency of $MnFe_2O_4$ (M = Ni, Cu, Zn) nano ferrites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 4895-4908, 2014.

HABIBULLAH, M.; MASJUKI, H. h.; KALAM, M. A.; RAHMUN, S. M. A.; MOFIJUR, M.; MOBORAK, H. M.; ASHRAFUL, A. M. Potential of biodiesel as a renewable energy source in Bangladesh. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 819-834, 2015.

JUN, EUNJU.; KIM, WANJOON.; CHANG, S. H. The analysis of security cost for different energy sources. **Applied Energy**, v. 86, p. 1894-1901, 2009.

KARIMI, Z.; ABBASI, S.; SHOKROLLAHI, H.; YOUSEFI, GH.; FAHHAM, M.; KARIMI, L.; FIRUZI, O. Pegylated and amphiphilic chitosan coated manganese ferrite nanoparticles for pH-sensitive delivery of methotrexate: Synthesis and characterization. **Materials Science and Engineering: C**, v. 71, p. 504-511, 2016.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMONAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798-2806, 2008.

KURTAN, U. DURSUN, D. AYDIN, H. TOPRAK, M. S. BAYKAL , A. BOZKURT, A. Influence of calcination rate on morphologies and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanofibers. **Ceramics International**, v. 42, p. 18189-18195, 2016.

LI, JUNQIÃO.; LIANG, XUEZHENG. Magnetic solid acid catalyst for biodiesel synthesis from waste oil. **Energy Conversion and Management**, v.141, p. 126-132, 2017.

LIMA, J. R. O.; DA SILVA, R. B.; DA SILVA, C. C.; DOS SANTOS, L. S. S.; DOS SANTOS JR, J. R.; DE MOURA, E. M; DE MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**. v. 30, p. 600-603, 2007.

LIU, Y.; ZANG, P.; FAN, M.; JIANG, P. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $MgFe_2O_4@CaO$. **Fuel**, v 164, p. 314-321, 2016.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 331, p. 138-148, 2007.

- LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1107-111, 2007.
- MANSIR, N.; YAP-TAUFIQ, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2017.
- MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from nonedible oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1225-1236, 2017.
- MAZARÍO, E.; MAYORAL, A.; SALAS, E.; MENÉNDEZ, N.; HERRASTI, P.; MARCOS, J. S. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles obtained by electrochemical/chemical method. **Materials an Design**, v. 111, p. 646-650, 2016.
- MONFARED, A. H.; ZAMANIAN, A.; BEYGZADEH, M.; SHARIFI, I.; MOZAFARI, M. A rapid and efficient thermal decomposition approach for the synthesis of manganese-zinc/oleylamine core/shell ferrite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 693, p. 1090-1095, 2017.
- NASERI, M. G.; SAION, E. B.; AHANGAR, H. A.; HASHIM, M.; SHAARI, A. H. Synthesis and Characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. **Journal of Magnetsm and Magnetic Materials**, v. 323, p. 1745-1749, 2011.
- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; DOS SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, v. 28, p. 3-8, 2008.
- PATIL, P. D.; DENG, S. Transesterification of camelina sativa oil using heterogeneous metal oxide catalyst. **Energy Fuels**, v. 23, p. 4619-4624, 2009.
- PATIL, P.; GUDE, V. G.; PINAPPU, S.; DENG, S. Transesterification kinetics of camelina sativa oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 1296-1300, 2011.
- PÉREZ-CAPELLÁN, IÑIGO.; MEDIAVILLA, M.; DE CASTRO, CARLOS.; CARPINTERO, ÓSCAR.; MIGUEL, L. J. Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios: An integrated approach. **Energy**, v.77, p. 641-666, 2014.
- RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CESAR OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas de Produção e Propriedades Combustíveis. **Virtual de Química**, v. 9, p. 317-369, 2017.
- REDDY, D. H. K.; YUAN, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 90-111, 2016.
- RISTIC, M.; KREHULA, S.; REISSNER, M.; JEAN, M.; HANNOYER, B.; MUSIC, S. Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite. **Journal of Molecular Structure**, v.1140, p. 32-36, 2017.

- SAIFUDDIN, N.; SAMIUDDIN, A.; KUMARAN, P. A review on processing Technology for Biodiesel Production. **Trends in Applied Sciences Research**, v. 10, p. 1-37, 2015.
- SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma alternativa de combustível limpo. **Química Nova na Escola**, v. 31, p. 58-62, 2009.
- SHEN, YU.; WANG, L.; WU Y.; LI, X.; ZHAO, Q.; HOU, Y.; TENG, W. Facile solvothermal synthesis of MnFe₂O₄ hollow nanospheres and their photocatalytic degradation of benzene investigated by in situ FTIR. **Catalysis Communications**, v. 68, p. 11-14, 2015.
- TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 6303-6316, 2012.
- TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, v. 12, p. 17-40, 2010.
- VIGNESH, R. H.; SANKAR, K. V.; AMARESH, S.; LEE, Y. S.; SELVAN, R. K. Synthesis and characterization of MnFe₂O₄ nanoparticles for impedometric ammonia gas sensor. **Sensores and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 50-58, 2015.
- VINHAL, J. O.; LIMA, C. F.; BARBOSA, L. C. A. Analytical pyrolysis of the kernel and oil of babassu palm (*Orbignya phalerata*). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 73-81, 2014.
- VIOLA, E.; BLASI, A.; VALERIO, V.; GUIDI, I.; ZIMBARDI, F.; BRACCIO, G.; GIORDANO, G. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous. **Catalysis Today**, v. 179, p. 185-190, 2012.
- WALDRON, R. D. Infrared Spectra of ferrite. **Physical Review**. v. 99, p. 1727-1735, 1995.
- YACOB, A. R.; MUSTAJAB, M. K. A. A.; SAMADI, N. S. Calcination temperature of nano MgO effect on base transesterification of palm oil. **World Academic Science Engeeniring Technology**, v. 3, p. 408, 2009.
- YAMAGUCHI, U. N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391- 402, 2016.
- YANG, J.; XU, M.; ZHANG, X.; HU, Q.; SOMMERFELD, M.; CHEN, Y. Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: water footprint and nutrientes balance. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 159-165, 2011.
- YOO, S. L.; LEE, H.-S.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.; KIM, J.-D.; LEE, Y.-W. Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. **Bioresource Techonology**, v. 101, p. 8686-8689, 2010.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.