

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MILTON DE SOUSA FALCÃO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE
PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE SrO/CoFe₂O₄ FRENTE A REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE BABAÇU

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Co-orientadora: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura

TERESINA

2016

MILTON DE SOUSA FALCÃO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE
CATALÍTICA DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE SrO/CoFe₂O₄
FRENTE A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE 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.

Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura

Co-orientadora: Profa. Dra. Carla Veronica Rodarte de Moura

FICHA CATALOGRÁFICA

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

F716s	<p>Falcão, Milton de Sousa.</p> <p>Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica de partículas magnéticas de SrO/CoFe₂O₄ frente a reação de transesterificação de óleo de babaçu / Milton de Sousa Falcão. – Teresina, 2016.</p> <p>102f. il.</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Química, 2016.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura. Coorientadora: Profa. Dra. Carla Verônica Rodarte de Moura.</p> <p>1. Química Inorgânica. 2. Óleo de Babaçu. I. Título</p> <p style="text-align: right;">CDD 546</p>
-------	--

MILTON DE SOUSA FALCÃO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE SrO/CoFe₂O₄ FRENTE A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE BABAÇU

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Edmilson Miranda de Moura
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Jose Milton Elias de Matos
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Adriano Gomes
Universidade Federal do Piauí
(Suplente)

Teresina, 19 de Março de 2016

Todos os atos tomados por mim ao longo da vida são dedicados a minha família.

AGRADECIMENTOS

Dedico este trabalho a todos aqueles que colaboraram diretamente para sua conclusão e acima de tudo a Deus.

A minha Mãe Maria da Conceição Sousa Falcão pelos cuidados dedicados a mim ao longo de toda sua vida. A meu filho Felipe Souza Falcão por dar sentido a minha existência. A Helena Souza Costa pelo apoio e incentivos pessoais.

Aos amigos Emannuel Ozorio, Marluce Miranda , Cleane Paz, Francisca Patricia Pitombeira, Raimundo Filho e Laise Macedo pelo companheirismo e colaboração direta no desenvolvimento das pesquisas.

A Orlando de Sousa Barros pela co-participação ao longo de todo o trabalho de estudo, pesquisa e desenvolvimento das atividades laboratoriais.

Aos amigos do grupo LBM, Haroldo Neres, Adriano Gomes, Douglas Sousa, Dannusa Mannuele, Luzilda Ingrid, Wiury Chaves, Diego Botelho, Bernardo Ferreira, Karla Cavalcante, Carla Fontinele, Hermeson Mendes e Itaciara Silva.

Aos Professores Dr. Edimilson Miranda de Moura e Dra. Carla Veronica Rodarte de Moura pela condução dos meus passos deste o primeiro momento dentro deste programa de pós-graduação.

A Secretaria de Educação e Cultura do Estado do Piauí e a Secretaria de Educação do Estado do Maranhão pela concessão de afastamento para cursar pós-graduação.

RESUMO

FALCÃO, M. S. **Síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica de partículas magnéticas de SrO/CoFe₂O₄ frente a reação de transesterificação de óleo de babaçu** 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

Um novo catalisador sólido magnético heterogêneo a base de SrO e CoFe₂O₄ foi preparado por uso de CoFe₂O₄, sintetizado por co-precipitação como núcleo magnético para impregnação de óxido de estrôncio e foi aplicado a transesterificação do óleo de babaçu para a produção de biodiesel. O meio de impregnação e a proporção suporte/revestimento foram estudados como variáveis de melhoramento e adequação do catalisador. A utilização deste catalisador foi muito satisfatória e apresentou rendimentos de até 96% quando sintetizado em acetona e a proporção molar de SrO:CoFe₂O₄ de 5:1. Realizou-se a caracterização por meio das técnicas VSM, TGA, DRX, SEM, TEM, FTIR e BET. Foi demonstrado que SrO/CoFe₂O₄ apresenta intensa magnetização por indução e sua morfologia e estrutura refletem a natureza das nanopartículas. As condições de reação foram avaliadas a fim de aperfeiçoar o processo de transesterificação. De acordo com o estudo realizado, os melhores rendimentos foram alcançados utilizando-se uma proporção molar metanol:óleo de 15:1 e uma porcentagem em massa de catalisador de 4% em relação ao óleo; a melhor temperatura de reação empregada foi de 60 °C e o tempo de reação de 3 horas. O catalisador foi facilmente recuperado do meio reacional utilizando um campo magnético externo, permitindo reutilizá-lo por diversos ciclos de reação.

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

ABSTRACT

FALCÃO, M. S. **Synthesis, characterization and evaluation of catalytic performances of magnetic particles of SrO/CoFe₂O₄ forward the transesterification reaction of babassu oil** 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2016.

A novel magnetic solid heterogeneous base SrO/CoFe₂O₄ was prepared with CoFe₂O₄ synthesized by co-precipitation as the magnetic core for impregnation of strontium oxide and was applied to the transesterification of babassu oil for the production of biodiesel. The impregnation medium and the proportion support / coating were studied as variables improve and suitability of the catalyst to transesterification of babassu oil. It was demonstrated that SrO/CoFe₂O₄ has stronger magnetization by induction and also morphology and structure reflect the nature of nanoparticle. The catalysts were characterized by VSM, TGA, XRD, SEM, TEM, FTIR and BET. The reaction conditions were performed in order to improve the transesterification process. According to the study, the best yields were achieved using a molar ratio methanol: oil 15: 1 and a weight percentage of 4% catalyst relative to oil; the best reaction temperature employed was 60 ° C and the time 3 hours reaction. The use of heterogeneous catalyst was very satisfactory showing yield up to 96% when synthesized in acetone and molar proportion SrO/CoFe₂O₄ 5:1. The catalysts are easily recovered using a magnetic field allowing reuse it for up to three cycles.

Keywords: cobaltferrite, strontium oxide, magnetic support, transesterification, babassu oil.

LISTA DE FIGURAS

1.	Estrutura do tipo espinélio inverso de Fe_3O_4 mostrando a célula unitária e os sítios tetraédricos (pretos) e octaédricos (verde).....	21
2.	Diagrama de caráter magnético dos materiais.....	23
3.	Balanca de Gouy.....	24
4.	Histerese de material ferromagnético.....	26
5.	Aplicações da cobaltoferrita – CoFe_2O_4	34
6.	Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de SrCO_3	49
7.	Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de CoFe_2O_4	50
8.	Modelo representativo do sistema utilizado para reação de transesterificação.....	52
9.	Análise termogravimétrica do SrCO_3 não-calcinado	58
10.	Difratograma do SrCO_3 calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$	60
11.	Interferograma de infravermelho do SrCO_3 calcinado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$	61
12.	Imagem do CoFe_2O_4 recém-sintetizado (a) antes e (b) depois da aproximação de um campo magnético externo e (c) histerese.....	62
13.	Análise termogravimétrica do CoFe_2O_4 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$	63
14.	Difratograma do CoFe_2O_4 (a) não-calcinado e (b) calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$	64
15.	Interferograma de infravermelho do CoFe_2O_4 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$	64
16.	Microscopia eletrônica de varredura da cobaltoferrita calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$	66
17.	Microscopia eletrônica de transmissão da cobaltoferrita calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$	67
18.	Curvas de EDS da cobaltoferrita.....	68
19.	Análise termogravimétrica do $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ impregnado em meio cetônico na proporção 5:1.....	70
20.	Interferograma de infravermelho do $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	71
21.	Microscopia eletrônica de varredura do catalisador utilizado no primeiro ciclo de transesterificação.....	72
22.	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador utilizado no primeiro ciclo de transesterificação.....	73
23.	Influência da temperatura de reação sobre o rendimento em biodiesel.....	77
24.	Influência da proporção metanol:óleo sobre o rendimento em biodiesel.....	78
25.	Influência da porcentagem de catalisador sobre o rendimento em biodiesel.....	79

26.	Representação ilustrativa de partículas de catalisador compostas por (a) SrO puro e (b) suportado em cobaltoferrita	80
27.	Influência do tempo de reação sobre o rendimento em biodiesel.....	81
28.	Rendimento da reação de transesterificação utilizando o catalisador SrO/CoFe ₂ O ₄ por quatro ciclos.....	82
29.	Difratograma do SrO/CoFe ₂ O ₄ empregado no (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo de reação de transesterificação.....	83
30.	Microscopia eletrônica de varredura do catalisador após quatro ciclos de reação de transesterificação.....	84
31.	Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador após quatro ciclos de reação de transesterificação.....	85

LISTA DE TABELAS

1.	Métodos de síntese da cobaltoferrita.....	32
2.	Propriedades dos compostos do grupo 2.....	35
3.	Efeito do meio de impregnação sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu.....	74
4.	Efeito da proporção SrO:CoFe ₂ O ₄ sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu.....	76

LISTA DE ESQUEMAS

1.	Mecanismo de catálise com SrO em reação de transesterificação.....	37
2.	Etapas do processo de transesterificação metílica.....	40

LISTA DE QUADROS

1. Aplicações das principais ferritas em processos catalíticos.....	22
2. Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de produção de biodiesel.....	39
3. Composição química do óleo de babaçu.....	46
4. Variáveis de otimização da reação de transesterificação.....	53
5. Composição elementar da cobaltoferrita.....	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

DRX – Difração de Raios - X

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios - X

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

SEM – Microscopia eletrônica de varredura

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TGA – Análise termogravimétrica

JCPDS – Joint Committe on Pure Diffraction Standards

CG – Análise por cromatografia gasosa

EN – Norma Técnica Europeia

VSM – Magnetometria por vibração de amostra

BET – Brunauer – Emmet – Teller

RMI – Ressonância magnética por imagem

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE ESQUEMAS.....	XII
LISTA DE QUADROS.....	XIII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES.....	XIV
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. Geral.....	19
2.2. Especifico.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. FERRITAS.....	20
3.1.1. Propriedades magnéticas das ferrita.....	22
3.1.2. Métodos de síntese.....	27
3.1.2.1. Método de co-precipitação.....	28
3.1.2.2. Método sol-gel.....	29
3.1.2.3. Método hidrotermal.....	29
3.1.2.4. Método de microemulsão.....	30
3.1.2.5. Associação de métodos de síntese.....	30
3.1.3. Cobaltoferrita.....	31
3.2. ÓXIDO DE ESTRÔNCIO.....	34
3.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	38
3.3.1. Álcool.....	40
3.3.2. Transesterificação via catálise homogênea.....	41
3.3.3. Transesterificação via catálise heterogênea.....	43
3.3.4. Transesterificação via catálise enzimática.....	44
3.4. ÓLEO DE BABAÇU.....	45
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL E REAGENTES.....	48
4.1. REAGENTES.....	48

4.2.	METODOLOGIA DE SÍNTESE DO CATALISADOR.....	49
4.2.1.	Síntese de óxido de estrôncio.....	49
4.2.2.	Síntese da cobaltoferrita.....	50
4.2.3.	Síntese do catalisador.....	51
4.3.	ESTUDOS CATALÍTICOS.....	51
4.3.1.	Reação de transesterificação.....	51
4.3.2.	Separação das fases e purificação do biodiesel.....	53
4.3.3.	Reativação e reutilização do catalisador.....	53
4.4.	TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO.....	54
4.4.1.	Magnetometria de vibração de amostra.....	54
4.4.2.	Análise termogravimétrica.....	54
4.4.3.	Difração de raios – X.....	55
4.4.4.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	55
4.4.5.	Microscopia eletrônica de varredura.....	55
4.4.6.	Análise Brunauer-Emmet-Teller.....	56
4.4.7.	Microscopia eletrônica de transmissão.....	56
4.4.8.	Cromatografia a gás.....	56
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO.....	58
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DA COBALTOFERRITA.....	61
5.3.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	69
5.4.	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	74
5.4.1.	Estudo das variáveis de síntese do catalisador sobre o rendimento da reação	74
5.4.2.	Estudo das condições de transesterificação sobre o rendimento da reação....	76
5.4.3.	Reação de transesterificação.....	81
5.4.4.	Reutilização do catalisador.....	86
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	88
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	90

1. INTRODUÇÃO

As ferritas magnéticas, de um modo geral, encontram aplicação em vários campos da engenharia e tecnologia tais como em dispositivos de frequência de micro-ondas, memória de computadores, interruptores de geladeiras e condicionadores de ar, temporizadores magnéticos dentre outros tipos (KURUVA et al., 2014; LÒPEZ-ORTEGA et al., 2015). A rota de síntese empregada no preparo de uma ferrita exerce considerável influência em suas características físicas, em especial, no tamanho das partículas e tais características comandam sua aplicação. A distribuição de tamanho e forma das nanopartículas é pré-requisito para o entendimento da relação estrutura-reatividade (ROLDAN CUENYA; BEHAFARID, 2015). Dentre os métodos mais comuns de síntese de ferritas estão o método de co-precipitação, sol-gel, hidrotermal e microemulsão. Outros métodos de síntese como o método polimérico, pirólise (ou decomposição térmica), sonoquímico e eletroquímico também são descritos na literatura (LA FUENTE; GRAZU, 2012).

A facilidade de recuperação das ferritas magnéticas aliada ao desenvolvimento de nanopartículas bimetálicas pode ser uma boa alternativa para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ainda mais eficientes para reações de obtenção de biodiesel.

Alguns pesquisadores vêm investigando o uso de SrO puro e misturado com pequenas quantidades de SrCO_3 e Sr(OH)_2 como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação de óleos vegetais (DE MOURA et al., 2010; LIU et al., 2007; SILVA et al., 2014). De Moura et al. (2010) estudaram a atividade catalítica do SrO puro frente à reação de transesterificação do óleo de babaçu e DE CARVALHO et al. (2013) investigaram a atividade catalítica do SrO impuro em blendas de óleo de babaçu com óleo de mamona. Em ambos os estudos, foi verificado uma elevada taxa de rendimento (> 95%), bem como uma difícil separação do catalisador do meio reacional. Apesar de várias tentativas de purificação do biodiesel obtido, os autores verificaram a presença de pequenas quantidades do catalisador junto ao combustível. Desta forma, os trabalhos desenvolvidos por esses pesquisadores mostraram que o SrO pode ser uma excelente opção como catalisador heterogêneo para reação de transesterificação de óleos de babaçu e blendas de babaçu/mamona, porém ainda precisa de estudos que desenvolvam novos métodos de separação do catalisador do meio reacional.

Buscando alternativas para resolver alguns problemas encontrados na separação de catalisadores heterogêneos de diversos meios reacionais, vários pesquisadores voltaram suas pesquisas para suportes magnéticos e, dentro desse contexto, as ferritas têm sido muito investigadas como suportes para diversos tipos de catalisadores (HO et al., 2014; THATAI et al., 2014). HU et al. (2011) sintetizaram o catalisador nanomagnético do tipo *revestimento* KF/CaO-Fe₃O₄ e utilizou em reações de transesterificação do óleo de *Stillingia*, obtendo rendimento de biodiesel acima de 80% após o quinto ciclo de reutilização do catalisador, sugerindo que o uso da Fe₃O₄ como suporte para óxidos de CaO pode ser uma boa alternativa para a separação do catalisador do meio reacional em reações de transesterificação de óleos vegetais.

Mesmo mostrando que a ferrita (Fe₃O₄) atua como um excelente suporte para alguns tipos de catalisadores, vários pesquisadores começaram a investigar a utilização de ferritas bimetalicas como suporte e, dentre elas, a cobaltoferrita (TANG et al., 2012; ZHANG et al., 2015).

Um catalisador que alie a basicidade do óxido de estrôncio ao superparamagnetismo da cobaltoferrita apresentaria propriedades que não se pode observar em nenhum outro composto aplicado a catálise em reação de transesterificação, pois este poderia ser separado de forma simples e rápida do meio reacional para reutilização por diversos ciclos e ainda apresentar rendimentos em termos de transesterificação bastante elevados, produzindo um biodiesel com alto grau de pureza.

Acompanhando uma tendência mundial, o Brasil vem investindo bastante em pesquisas relacionadas à produção e uso de biocombustíveis desde a década de 1990. Em 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e, a partir de 2008, o óleo diesel comercializado em todo território nacional passou a conter 2% em volume de biodiesel. Em 2015, o Ministério de Minas e Energia regulamentou o uso de misturas de biodiesel de 20% em frotas cativas, consumidores rodoviários por ponto de abastecimento e de 30% em transporte ferroviário e uso agrícola e industrial (Resolução CNPE no. 3/2015). Isto mostra a importância da continuidade do desenvolvimento de pesquisas na área de catálise para reação de transesterificação e o constante aprimoramento de catalisadores cada vez mais eficientes, recicláveis e de baixo custo.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Sintetizar, caracterizar e estudar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas frente a reação de transesterificação de óleos vegetais e esterificação de ácidos graxos.

2.2. ESPEFÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de SrO/CoFe₂O₄;
- Caracterizar as nanopartículas através das técnicas de: VSM, TGA, DRX, SEM, TEM, FTIR e BET;
- Estudar a eficácia catalítica dessas nanopartículas frente à reação de transesterificação de óleo de babaçu;
- Reutilizar as nanopartículas por, pelo menos, cinco ciclos reacionais;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FERRITAS

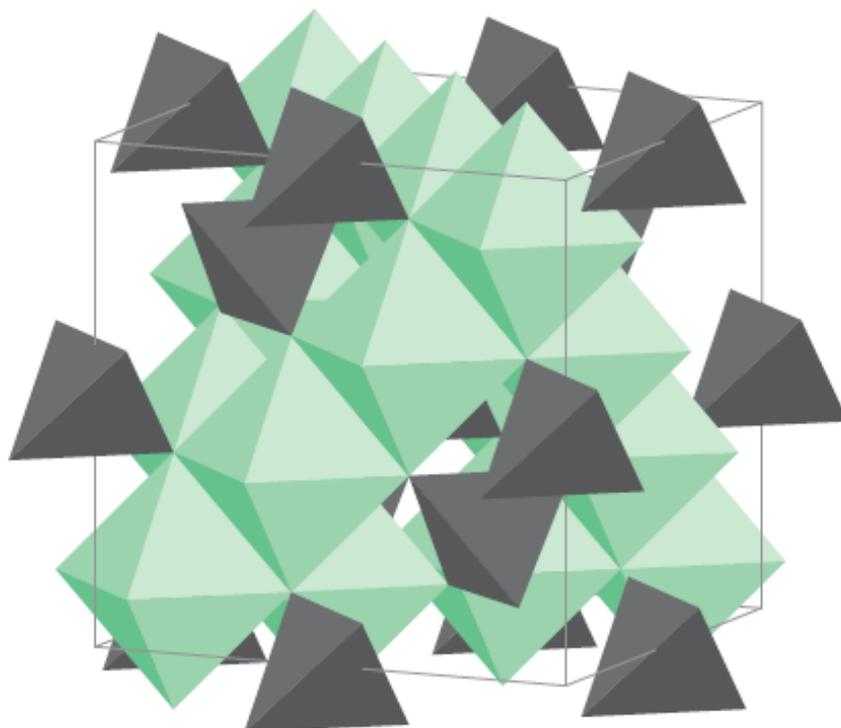
Ferritas são compostos químicos obtidos na forma de pó ou de corpos cerâmicos com propriedades paramagnéticas formados por óxido de ferro como componente principal, onde estruturas como as do Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e FeO podem ser parcialmente alteradas por outros óxidos de metais de transição (MOHALLEM et al., 2012).

Conforme sua estrutura cristalina, as ferritas podem ser classificadas como: hexagonais ($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$) (PULLAR, 2012), granadas ($\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) (LU et al., 2011) e espinélios (MFe_2O_4) (GOYAL; BANSAL; SINGHAL, 2014) em que M representa um ou mais íons metálicos bivalentes (Ex. Mn, Co, Ni, Zn). Na estrutura cristalina espinélio, os cátions bivalentes estão coordenados tetraedricamente (sítios A) e os cátions trivalentes encontram-se coordenados octaedricamente (sítios B) com íons oxigênio (O^{2-}) ocupando os vértices da estrutura disposta em um retículo do tipo cúbico de face centrada formado por oito íons bivalentes e dezesseis íons trivalentes por célula unitária. Caso particular ocorre com a **magnetita** (Fe_3O_4), **maghematita** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferritas derivadas que apresentam estrutura cristalina em espinélio inverso [$\text{Fe}(\text{MFe})\text{O}_4$] onde íons oxigênio formam uma rede cúbica de faces centradas com íons ferro posicionados em dois diferentes interstícios, sítios tetraédricos e octaédricos (XIONG et al., 2012). Os espinélios apresentam 96 interstícios iônicos distribuídos em uma célula unitária caracterizada pelo grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ (Figura 1). Seus átomos constituintes estão arranjados ao longo de 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos cuja estrutura pode apresentar algumas vacâncias (AHMAD et al., 2013).

Geralmente as ferritas bimetálicas são formadas por íons metálicos bivalentes de configuração d^6 , d^7 , d^8 e d^9 e suas estruturas assumem configuração de espinélio inverso, exceto as ferritas de zinco (VIANNA; JACINTHO, 2007). A tendência a adoção de uma configuração espinélio inverso esta associada ao valor nulo da energia de estabilização do campo ligante do íon Fe^{3+} (d^5) de spin alto e à estabilização dos demais íons (GOMES et al., 2011). Também são bastante citadas na literatura, ferritas estáveis espinélio e de espinélio inverso pertencentes a família dos metais alcalino-terrosos como as de Magnésio (SHEYKHAN et al., 2012; SRIVASTAVA; SHARMA; SILLANPAA, 2015), Cálcio (XUE

et al., 2014) e Estrôncio (PARDESHI; PAWAR, 2011); ferritas do bloco p como as de Gálio (SEM *et al.*, 2015) e de Estanho (EL MAALAM et al., 2015) e ferritas de lantanídeos (OPUCHOVIC et al., 2015).

Figura 1 – Estrutura do tipo espinélio inverso de Fe_3O_4 mostrando a célula unitária e os sítios tetraédricos (pretos) e octaédricos (verdes).



Fonte: HOUSECROFT, (2005).

Por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas de alta relevância tecnológica e industrial (BHOL, 2012; KÖSEOĞLU et al., 2012; MOUREEN et al., 2012) as ferritas encontram vasto campo de aplicação incluindo a produção sustentável de hidrogênio (GAIKWAD et al., 2011), a confecção de dispositivos eletrônicos e magnéticos (KURUVA et al., 2014; SINGAMANENI et al., 2011), em biomedicina (LOPEZ-ORTEGA et al., 2015) e em catálise (LU *et al.*, 2011). O Quadro 1 destaca algumas aplicações das ferritas na catálise heterogênea. A grande vantagem de sua aplicação para fins catalíticos decorre da facilidade de recuperação após a conclusão da reação química usando um imã (LIM; LEE, 2010).

Quadro 1 – Aplicações das principais ferritas em processos catalíticos.

Cobreferrita CuFe_2O_4	Síntese em única etapa de aril-1,8-dioxihidroxi-9-substituído	(MURTHY <i>et al.</i> , 2014)
	Aminação direta de benzotiazolol	(SATISH <i>et al.</i> , 2014)
Níquel-ferrita NiFe_2O_4	Cianação de haletos de arila e heretoarila	(MATLOUBI MOGHADDAM; TAVAKOLI; REZVANI, 2014)
	Oxidação seletiva de tióis	(KULKARNI; DALAI, 2006)
Cobalto-ferrita CoFe_2O_4	Degradação de azul de metileno	(LIU <i>et al.</i> , 2014)
	Decomposição de metanol	(GENOVA <i>et al.</i> , 2014)
Manganês-ferrita MnFe_2O_4	Síntese de espirooxindolol	(GHAHREMANZADEH <i>et al.</i> , 2014)
	Aplicação potencial em catálise com peroxidases	(LIAO <i>et al.</i> , 2011)

Fonte: KHARISOV; DIAS; KHARISSOVA, (2014).

3.1.1. Propriedades magnéticas das ferritas

Magnetismo é o fenômeno físico associado à atração de certos materiais por um campo magnético representado por linhas de fluxo magnético com magnitude e direção bem definidos. Para o espaço livre no entorno de uma fonte de campo magnético, podemos definir uma indução, \mathbf{B} , cuja magnitude é a densidade de fluxo. A indução está relacionada a intensidade do campo magnético, \mathbf{H} , por:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

Equação I

Onde μ_0 é a permeabilidade do vácuo ($4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$).

Se um sólido for inserido num campo magnético, a magnitude de indução mudará, mas ainda poderá ser expressa de uma forma semelhante.

$$B = \mu H$$

Equação II

Onde μ é a permeabilidade do sólido

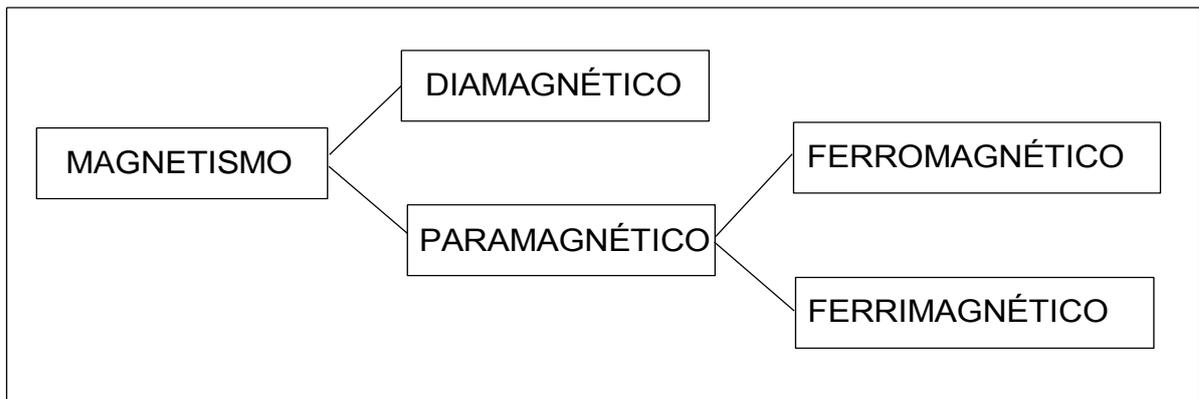
É comum expressar a magnitude de indução através da permeabilidade relativa μ_R

$$\mu_R = \mu / \mu_0$$

Equação III

A resposta de um material a um campo magnético pode ser classificada em diamagnetismo ou paramagnetismo sendo o último ainda subclassificado em ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo conforme esquema abaixo (Figura 2).

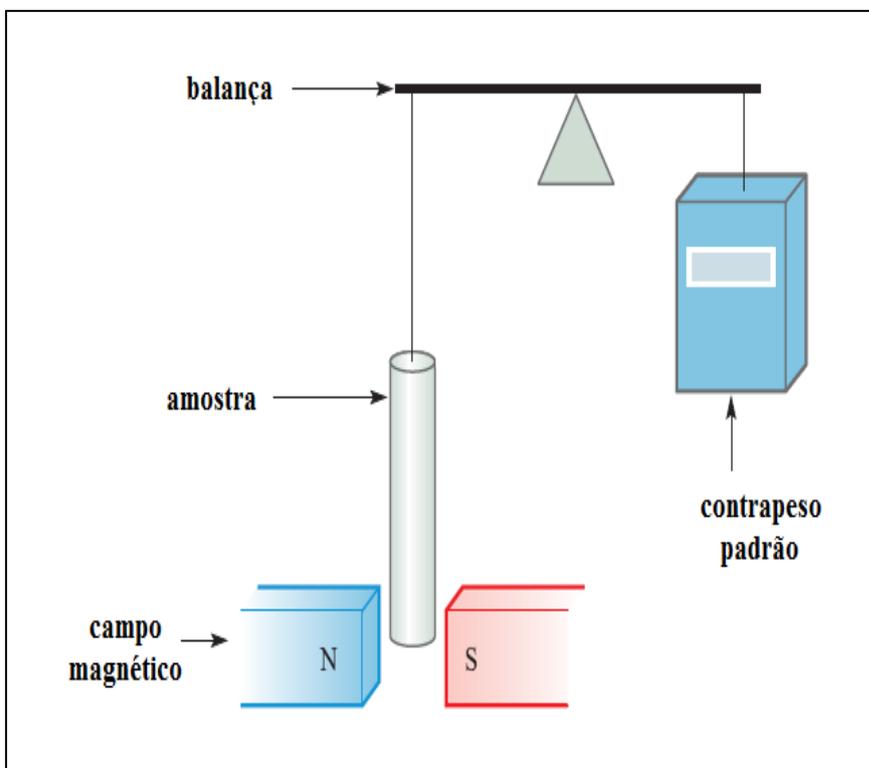
Figura 2 – Diagrama de carácter magnético dos materiais.



Materiais **diamagnéticos** são aqueles que tendem a afastar-se do campo magnético. Todo o conjunto de elétrons destes compostos encontra-se emparelhado. O efeito é pequeno, mas pode ser detectado suspendendo uma amostra longa e fina no braço de uma balança entre os polos de um eletromagneto. Este arranjo é chamado de balança de Gouy (Figura 3). Quando o eletromagneto é ligado, a amostra tende a subir (para fora do campo) parecendo então pesar menos do que na ausência de campo magnético. O diamagnetismo surge a partir

do efeito do campo sobre os elétrons presentes nas moléculas; o campo força os elétrons a circularem através da estrutura atômica. Como os elétrons são partículas carregadas, essa circulação corresponde a um campo elétrico circulando dentro da molécula. Essa corrente dá lugar a seu próprio campo magnético, que se coloca na posição oposta ao campo aplicado (HOUSECROFT, 2005). Materiais diamagnéticos como alguns sólidos condutores (Ex. cobre) possuem permeabilidade relativa ligeiramente menores que 1.

Figura 3 – Balança de Gouy.



Fonte: HOUSECROFT, (2005).

Compostos com elétrons desemparelhados são **paramagnéticos**. Eles tendem a mover-se na direção do campo magnético externo e podem ser identificados por parecerem pesar mais em uma balança de Gouy na presença de um campo magnético do que na ausência. O paramagnetismo deve-se aos spins dos elétrons que se comportam como finas barras magnéticas que tendem a se alinhar com o campo aplicado. Quanto mais se alinham desta forma, maior será a diminuição da energia e as amostras tendem a mover-se em direção ao campo aplicado. Os spins dos elétrons desemparelhados tornam-se aleatoriamente orientados logo após a remoção do campo magnético externo (HOUSECROFT, 2005).

Em alguns casos o comportamento magnético dos materiais apresenta permeabilidade relativa substancialmente maiores que 1 (até 10^6). São os materiais **ferromagnéticos** como aqueles de ferro, cobalto ou níquel. Seus spins mantem-se alinhados mesmo após a remoção do campo magnético. Na realidade, um grande número de spins alinha-se entre si na mesma direção em extensos “domínios” do sólido mantendo-se em uma posição fixa originando um poderoso campo magnético em função do grande número de spins alinhados. Magnetos permanentes são produzidos a partir de materiais ferromagnéticos, incluindo ferro, cobalto e suas ligas (HOUSECROFT, 2005). Quando dipolos magnéticos vizinhos estão alinhados em direções opostas gerando um momento magnético nulo, dizemos tratar-se de matérias **antiferromagnéticos**.

A ação de um campo magnético externo sobre um material ferromagnético gera um aumento de indução cuja magnitude se estabiliza em uma indução de saturação, B_s . Quando o campo é removido a indução cai para uma indução remanescente, B_r , diferente de zero, em uma intensidade de campo $H = 0$ (Figura 4).

Para remover a indução remanescente, o campo precisa ser revertido. O campo magnético capaz de reduzir B a zero é chamado de **campo coercivo** ou **força coerciva**, H_c ; continuando a aumentar a magnitude do campo inverso, o material pode novamente ser saturado ($-B_s$) a curva que descreve seu comportamento magnético é conhecida como **ciclo de histerese**.

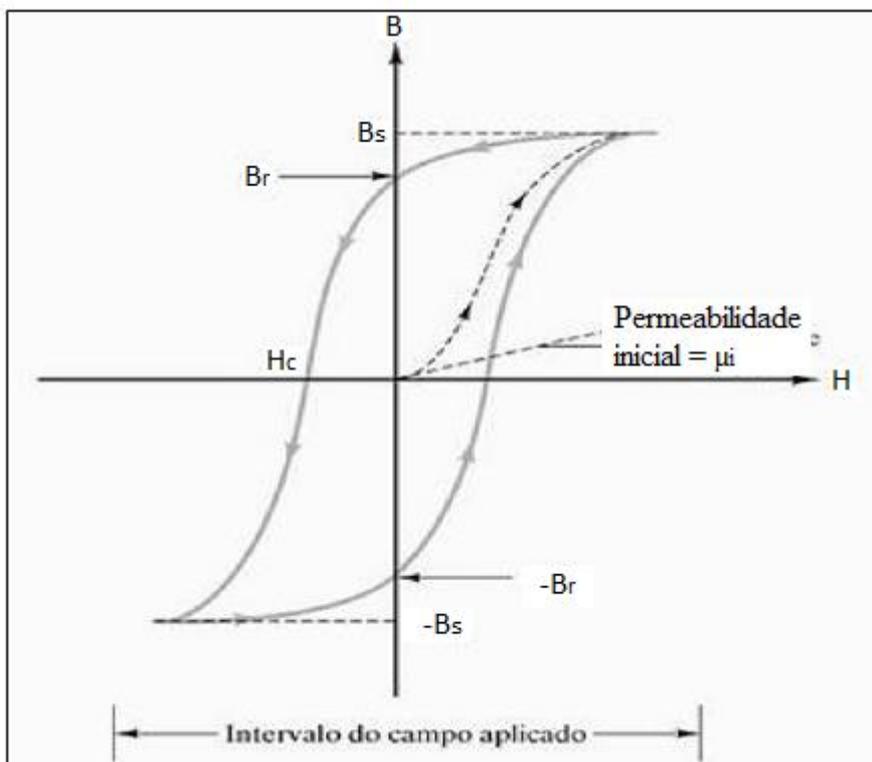
A contribuição magnética do spin eletrônico esta associada ao momento angular intrínseco do elétron capaz de gerar um dipolo magnético. Sua magnitude é definida como momento magnético cujo valor unitário é definido como **magnéton de Bohr**, μ_B ($9,27 \cdot 10^{-24}$ ampere·m²) e a energia associada à força do campo magnético é chamada de **energia anisotrópica magnética** (SHACKELFORD, 2008).

Quando partículas ferromagnéticas suficientemente pequenas (nanopartículas) apresentam comportamento magnético com energia anisotrópica magnética da mesma ordem que a energia térmica, seu momento magnético flutua facilmente entre os eixos de direção, que por compensação externa pode resultar em uma indução remanescente igual a zero (KAMALI et al., 2016). Em tal situação temos um material **superparamagnético**. Para materiais superparamagnéticos, o campo indutivo remanescente B_r e a força coerciva H_c tendem a zero em campo magnético aplicado nulo, gerando uma histerese cuja curva de

magnetização direta coincide com a curva de magnetização revertida e é representada por um único caminho ao invés de um ciclo (SHACKELFORD, 2008).

Nos materiais **ferrimagnéticos** o comportamento da histerese é basicamente o mesmo. O efeito de campo externo leva ao emparelhamento de spins antiparalelos (paralelos em direção oposta) a diferença de momento magnético dos spins antiparalelos leva a valores de indução de saturação B_s e campo coercivo H_c menores.

Figura 4 – Histerese de material ferromagnético.



Fonte: HOUSECROFT, (2005).

A combinação de configuração eletrônica e distribuição de íons na rede cristalina resultam na evidente capacidade de indução magnética espontânea mesmo na ausência de campo magnético externo. As evidências relacionadas à configuração eletrônica e a distribuição de íons na rede cristalina dos espinélios nos permite assumir que a origem do comportamento magnético diferenciado dos espinélios deve-se a presença de elétrons **d** desemparelhados e distribuídos de forma desigual nos sítios tetraédricos e octaédricos

(GOMES et al., 2011) e desta forma as ferritas espinélios podem ser classificadas como ferrimagnéticas ou ferromagnéticas.

3.1.2. Métodos de síntese

O uso de nanopartículas magnéticas como catalisadores em reações orgânicas tem atraído o interesse de diversos grupos de pesquisa nos últimos anos devido a elevada relação área superficial/volume que lhe permite apresentar atividade catalítica semelhante a de catalisadores homogêneos, além de sua facilidade de recuperação do meio reacional para posteriores utilizações (SENAPATI; BORGHAIN; PHUKAN, 2011a).

Nanopartículas são estruturas cujas dimensões encontram-se na faixa intermediária entre o microscópico e o molecular (entendida como faixa entre 1 e 100 nm). Ao classificar uma dada estrutura como sendo nanométrica é essencial fazer uma distinção entre o número de dimensões que estão nesta escala. Estruturas planares unidimensionais apresentam profundidade entre 1 e 100 nm; um nanotubo tem duas dimensões na escala nanométrica (diâmetro) com comprimento podendo ser maior que 100 nm; nanopós possuem três dimensões compreendidas dentro da escala nanométrica (ALIOFKHAZRAEI; ROUHAGHDAM, 2010).

A rota de síntese empregada exerce considerável influência em suas características físicas, em especial no tamanho das partículas. A distribuição de tamanho e forma das nanopartículas é uma importante variável para o entendimento da relação estrutura-reatividade das ferritas (ROLDAN CUENYA; BEHAFARID, 2015).

Dentre os métodos mais comuns de síntese de ferritas estão o método de coprecipitação, sol-gel, hidrotermal e microemulsão. Outros métodos de síntese como o método polimérico, pirólise (ou decomposição térmica), sonoquímico e eletroquímico também são descritos na literatura (BARALIYA; JOSHI, 2014; CABUIL et al., 2011).

3.1.2.1. Método de co-precipitação

Soluções homogêneas de sais precursores são misturados e submetidos a agitação constante e controle de pH e temperatura. Uma solução aquosa de um hidróxido como o NH_4OH ou NaOH ou um oxalato como o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ é utilizada como agente de precipitação (oxidante) que levará a formação de ferrita precipitada (Equação IV) que poderá, após resfriamento, ser recolhida por decantação ou imantação. Este método possibilita a lavagem das impurezas antes da etapa de calcinação.



A co-precipitação tem como vantagem o fato de ser um método simples por não exigir uso de aparelhos sofisticados ou condições de reação dispendiosas e utilizar-se de precursores e solventes de baixo custo. Podemos apontar como principal desvantagem a impossibilidade de controle da forma e tamanho das partículas, mas esta não se configura como um impedimento a sua aplicação para fins de catálise heterogênea para reações de transesterificação (LA FUENTE; GRAZU, 2012).

Albuquerque *et al.* (2012) obtiveram nanopartículas de CoFe_2O_4 com 3 a 10 nm empregando uma solução de NaOH como agente precipitante e nitratos hidratados como precursores e avaliou sua eficiência catalítica frente a decomposição de peróxido de hidrogênio e oxidação de azul de metileno enquanto Lima *et al.* (2015) utilizou nitratos hidratados como precursores e uréia - $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ como precipitante para obter partículas de CoFe_2O_4 com 62 nm que foram dopadas com Sr^{2+} para estudo da sua estrutura e propriedades magnéticas.

Senapati *et al.* (2011) utilizaram um surfactante para o método de co-precipitação combinado com a técnica sonoquímica e sintetizou espinélios CoFe_2O_4 com 40 a 50 nm de diâmetro que foram aplicados a catalise da reação de Knoevenagel em meio aquoso.

3.1.2.2. Método sol-gel

Também conhecido como método organoquímico e em alguns casos especiais como método do precursor citrato, no método sol-gel os sais precursores são misturados na proporção estequiométrica em solução aquosa e postos sob agitação constante a determinada temperatura. Após a completa dissolução e mistura dos sais, adiciona-se um agente gelificante (ex. ácido cítrico) capaz de manter as partículas sólidas formadas distribuídas homogeneamente na solução evitando a formação de aglomerados e permitindo assim, que partículas de menor dimensão sejam produzidas. A seguir a solução é evaporada para formação da fase gel que posteriormente passara por um processo de secagem para obtenção de um “gel seco”. Por calcinação em mufla obtemos a ferrita cristalina e livre de resíduos orgânicos.

Mousavi Ghahfarokhi *et al.* (2014) utilizou o método sol-gel para sintetizar ferritas de $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ com 20,6 a 29,9 nm e Pardeshi, (2011) obteve espinélios de SrFe_2O_4 com 50 a 80 nm. Ambos partiram dos nitratos hidratados e utilizaram ácido cítrico como agente gelificante em seus estudos.

3.1.2.3. Método hidrotermal

Uma ampla variedade de nanopartículas pode ser formada por via hidrotermal. Este processo utiliza água como solvente e tem a vantagem de aumentar a solubilidade dos precursores por efeito da pressão e temperatura acelerando a reação. O processo de síntese pode ocorrer acima ou abaixo da temperatura supercrítica da água e requer o uso de reatores adequados ou selados para controle das condições de reação. Este método possibilita ainda a produção de partículas monodispersas com boa cristalinidade embora, em alguns casos, possa ser difícil de controlar o grau de cristalinidade. O tratamento hidrotermal de precursores orgânicos na presença de ácidos graxos e, usando uma mistura de água e etanol como solvente, mostrou levar a partículas hidrofóbicas de alta qualidade de vários tipos (de metais nobres, dielétricas, semicondutoras e luminescentes) incluindo as ferritas magnéticas (DAOU *et al.*, 2006; TANIGUCHI *et al.*, 2009). Yan *et al.* (2009) utilizou ácido tartárico como

dispersante para sintetizar Fe_3O_4 monodisperso por via hidrotermal. O método utilizado mostrou-se simples e ecologicamente favorável.

3.1.2.4. Método de microemulsão

Uma microemulsão é uma dispersão isotrópica estável de dois líquidos imiscíveis onde um micro domínio de um ou ambos os líquidos é estabilizado por um filme interfacial de moléculas surfactantes. Para microemulsões água em óleo (W/O), a fase aquosa é dispersa como micro gotas (diâmetro de cerca de 1-50 nm) cercadas por uma monocamada de moléculas de surfactante em uma fase hidrofóbica (óleo) contínua. O tamanho das gotas é determinado pela relação água/surfactante. Quando dois sistemas água/óleo contendo reagentes são colocados em contato, as microgotas colidem continuamente coalescendo e desfazendo-se novamente agindo como um micro reator até a formação de um precipitado na forma de micelas. Nanopartículas bem cristalizadas podem ser obtidas embora a possibilidade de controle da forma e tamanho seja limitada através deste método de síntese. O rendimento costuma ser baixo quando comparado a outros métodos que aliado a grande quantidade de solvente empregado torna o processo ambientalmente agressivo.

Pulisova *et al.* (2013) estudou a estrutura e propriedades magnéticas das nanoferritas CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas por precipitação em duas etapas de microemulsões com micelas reversas de água em hexanol estabilizadas com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A precipitação por microemulsão permite o preparo de ferritas a baixa temperatura e baixo custo.

3.1.2.5. Associação de métodos de síntese

Alguns pesquisadores lançam mão de associações de métodos para melhorar as condições de síntese e com isso adaptar o produto aos propósitos de seus trabalhos. Lima *et al.* (2015) utilizou o método de combustão assistida por micro-ondas para obter espinélios de CoFe_2O_4 com tamanho médio de 62 nm e estudar o efeito da dopagem com Sr^{2+} na sua estrutura e propriedades magnéticas.

Zi *et al.* (2009) preparou nanopartículas de CoFe_2O_4 por modificação da rota de co-precipitação por associação a digestão química para estudar sua estrutura e propriedades magnéticas.

3.1.3. Cobaltoferrita

A cobaltoferrita – CoFe_2O_4 é uma ferrita do tipo dura com excelentes propriedades elétricas, ópticas e magnéticas (alta coercividade e moderada magnetização). Sua estrutura em espinélio inverso consiste de uma estrutura cúbica de faces centradas com íons metálicos coordenados a íons O^{2-} em 64 sítios tetraédricos e 32 sítios octaédricos por célula unitária (Figura 1).

Com estrutura inversa a do espinélio, os íons Fe^{3+} estão situados em posições octaédricas e tetraédricas enquanto que os íons Co^{2+} estão todos localizados em sítios octaédricos (CALLISTER, 2000).

Outros métodos de síntese da cobaltoferrita (Tabela 1) também são empregados com frequência a fim de produzir nanopartículas com características texturais mais específicas como o método hidrotermal (CABUIL *et al.*, 2011; MELO *et al.*, 2015), moagem úmida (KAMALI *et al.*, 2016), coordenação iônica (LIMA *et al.*, 2015), sonoquímico (BORGOHAIN *et al.*, 2012), sonoquímico combinado a co-precipitação (ABD EL ALEEM ALI ALI EL-REMAILY; HAMAD, 2015), combustão assistida por micro-ondas (LIMA *et al.*, 2015), síntese solvotermal (YÁÑEZ-VILAR *et al.*, 2009), método polimérico (BARALIYA; JOSHI, 2014) e outros.

O tamanho das partículas está diretamente associado ao método de síntese e aos precursores utilizados. Baraliya & Joshi (2014) realizaram uma investigação espectroscópica da cobaltoferrita nanométrica sintetizada por diversas técnicas; dentre elas os métodos organoquímico, de co-precipitação, do precursor citrato, oxidação química por via úmida, polimérico e de pirólise. Em seus estudos observou algumas diferenças na constante de rede, tamanho das partículas e distribuição de cátions que se expressaram na forma de alterações nos sinais de espectro de infravermelho e RAMAN, consequência de diferenças de cristalinidade.

Kamali et al. (2016) utilizaram diversas técnicas para caracterizar a estrutura e avaliar as propriedades magnéticas de ferrofluidos de CoFe_2O_4 e demonstraram que esta manteve-se estável mesmo após decorridas mais de duas décadas de síntese.

O CoFe_2O_4 encontra aplicação em vários pontos da engenharia e tecnologia por conta de suas propriedades elétricas, ópticas e principalmente magnéticas bastante destacadas de outros materiais tais como a aplicabilidade em frequências mais altas, maior resistência ao calor, maior resistência à corrosão e preços mais baixos. A cobaltoferrita pode ser aplicada na confecção de dispositivos de frequência de micro-ondas, memórias de computadores, interruptores de geladeiras e condicionadores de ar, temporizadores magnéticos, etc (KURUVA et al., 2014; LOPEZ-ORTEGA et al., 2015). Outro vasto campo de aplicação é o da catálise heterogênea. Nanopartículas de CoFe_2O_4 podem ser dispersas em diversos meios reacionais e suas propriedades magnéticas permitem que sejam conduzidas através do meio até determinado ponto de interesse como ocorre em aplicações biomédicas ou que sejam recuperadas com facilidade ao fim de uma reação pelo simples uso de ímã permanente.

Tabela 1 – Métodos de síntese da cobaltoferrita.

Método	Tempo de reação	Solvente	Controle da forma	Rendimento
Co-precipitação	Minutos	Água	Baixo	Médio
Decomposição térmica	Horas	Compostos orgânicos	Muito alto	Médio
Microemulsão	Horas	Compostos orgânicos	Alto	Baixo
Pirólise spray	Segundos	Água ou solventes voláteis	Baixo	Alto
Pirólise laser	Milissegundos	Gases	Muito estreito	Alto

Fonte: LA FUENTE, GRAZU, (2012).

Abd El Aleem Ali Ali El-Ramaily & Hamad (2015) utilizaram nanopartículas de cobaltoferrita para estudar uma nove rota de síntese do tetrahydrobenzo[h][1,3]tiazolol[4,5-

bis]quinolin-9-ona, um fármaco com atividade anticancerígena. O procedimento é simples, de baixo impacto ambiental e o catalisador é altamente estável, eficiente e facilmente recuperável, por magnetização, do meio aquoso sem a necessidade de qualquer surfactante ou agente de proteção.

KOOTI; AFSHARI, (2012) empregaram nanopartículas magnéticas de cobaltoferrita como catalisador na oxidação de vários alcenos na presença de hidroperóxido de terc-butila (t-BuOOH) demonstrando eficiência de 70% na conversão de alcenos a aldeídos, observando ainda que a facilidade de isolamento do catalisador permitiu que este pudesse ser reutilizado por até cinco ciclos consecutivos.

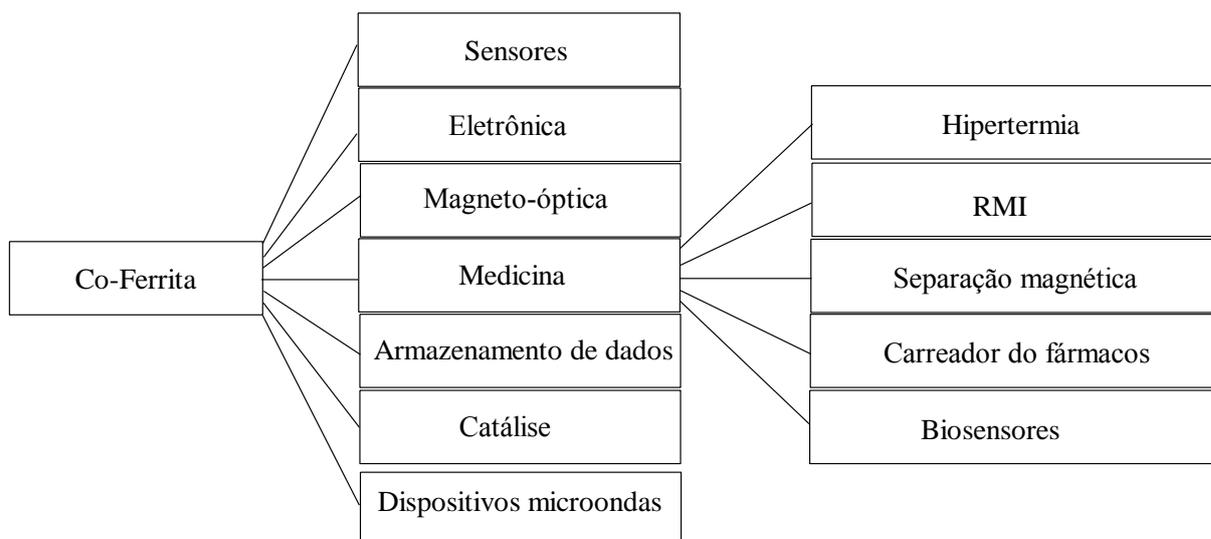
Outra forma de aplicação da cobaltoferrita é sua associação a outros compostos com a finalidade de aproveitar de forma unificada as propriedades de ambos em compostos derivados ou híbridos como cerâmicas, compósitos, polímeros e complexos de coordenação (LÒPEZ-ORTEGA et al., 2015). O trabalho desenvolvido por Huang et al., (2015) mostraram o potencial fotocatalítico do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ na degradação do azul de metileno em meio aquoso sob irradiação de luz visível e Borgohain et al. (2012) utilizaram a hetero-estrutura unidimensional do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ para demonstrar a degradação fotocatalítica da fenolftaleína sob efeito de radiação ultravioleta. Ambos os trabalhos destacaram a importância das propriedades magnéticas da ferrita na recuperação e reutilização do catalizador.

O uso de nanopartículas magnéticas para aplicações clínicas e biológicas é sem dúvida uma das áreas de pesquisa mais desafiadoras da atualidade (Figura 5). A cobaltoferrita tem sido citada em aplicações biomédicas como o tratamento por hipotermia, imagem de ressonância magnética, carreadores de fármacos e biosensores (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013).

Na área ambiental, as ferritas (dentre elas a CoFe_2O_4) destacam-se na produção de biodiesel principalmente por conta de sua alta estabilidade química e térmica; baixa toxicidade e elevada magnetização por indução; atributos que lhe permitem ser utilizado com segurança por longo período e ser facilmente recuperado do sistema reacional via separação magnética. De acordo com o trabalho desenvolvido por Sankaranarayanan et al., (2013) a atividade catalítica de espinélios do tipo AB_2O_4 , onde $\text{A} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ e Zn e $\text{B} = \text{Al}, \text{Fe}$ e Co , mostrou dependência do elemento A , seguindo a ordem de atividade $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$. Os espinélios de zinco apresentaram maior atividade catalítica enquanto que os espinélios de cobalto

apresentaram o menor desempenho dentre os elementos estudados (o maior rendimento observado foi de 10% para o CoAl_2O_4). Tal tendência foi atribuída a maior eletronegatividade intermediária de Sanderson dos espinélio de zinco.

Figura 5 – Aplicações da cobaltoferrita – CoFe_2O_4 .



Fonte: AMIRI, SHOKROLLAHI, 2013.

3.2. ÓXIDO DE ESTRÔNCIO

O cálcio, o estrôncio e o bário são chamados de metais alcalino-terrosos por que suas terras (o nome antigo dos óxidos) são básicos (alcalinos). A denominação estende-se aos outros elementos do grupo 2 da Tabela periódica (HOUSECROFT, 2005). O estrôncio apresenta configuração de valência $[\text{Kr}] 5s^2$ com segunda energia de ionização baixa o suficiente para ser recuperada com o aumento da entalpia de rede ou cristalina. Por conta disto apresenta-se com número de oxidação +2, na forma de cátion M^{2+} em todos os compostos. Suas propriedades seguem a tendência geral do grupo 2; a Tabela 2 lista algumas destas propriedades.

Na natureza é o quarto metal alcalino-terroso mais abundante; encontrado principalmente na forma de carbonato de estrôncio – SrCO_3 no mineral **estroncionita** e na forma de sulfato de estrôncio – SrSO_4 no minério **celestita**. A decomposição térmica destes minérios produz óxido de estrôncio – SrO (principal forma de obtenção deste óxido).

Tabela 2 – Propriedades dos compostos do grupo 2.

Composto	Fórmula	Propriedades
Óxidos	MO	Formado pela decomposição de carbonatos, reagem com água para formar hidróxidos; resistente a altas temperaturas.
Hidróxidos	M(OH)_2	Formados pela ação de água sobre os óxidos ou pela precipitação a partir de soluções salinas; pouco solúvel em água (exceto Ba); bases fortes (BeO é anfotérico).
Carbonatos	MCO_3	Pouco solúvel em água; a maioria decompõem-se em óxidos quando aquecidos.
Hidrocarbonatos	$\text{M(HCO}_3)_2$	Instáveis como sólidos e mais solúveis que os carbonatos.
Nitratos	$\text{M(NO}_3)_2$	Decompõem-se quando aquecidos e solúveis em água.

Fonte: HOUSECROFT (2005).

O elevado ponto de fusão do SrO deve-se a estrutura cúbica de face centrada semelhante a do NaCl , bastante compactada por conta do tamanho do cátion Sr^{2+} (HOUSECROFT, 2005).

O óxido de estrôncio é um óxido básico diamagnético e tem sido alvo de diversas pesquisas no campo da catálise. A atividade catalítica sobre óxidos envolve interação dos oxigênios da rede cristalina com os reagentes, que podem participar da reação principalmente nas oxidações seletivas. Isso se explica pelo fato dos ânions O^{2-} da superfície terem ligações mais fracas com a subcamada e que durante a reação podem incorporar-se na molécula

reagente (SCHMALL, 2011). O SrO atua como óxido básico disponibilizando pares de elétrons do ânion O^{2-} que podem interagir fortemente com hidrogênios lábeis e outros centros eletrófilos, agindo como bases de Lewis.

Dentre as aplicações do SrO estão o melhoramento da atividade catalítica da platina monolítica em reações de craqueamento do querosene (JIAO et al., 2013); na conversão de glucose a 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) (ZHANG et al., 2015); abertura seletiva do anel de metilciclopentano (UPARE; LEE, 2014); como precursor para síntese de ferritas pelo método de combustão (LA FUENTE; GRAZU, 2012).

Lin et al. (2008) observou que o óxido de estrôncio tem alta basicidade e é insolúvel em metanol, óleos vegetais e ésteres metílicos e por isso pode ser utilizado adequadamente em transesterificação via catálise heterogênea. Eles utilizaram o SrO para transesterificar óleo de soja e obtiveram 90% de rendimento em ésteres metílicos após 30 minutos de reação a temperatura de 65 °C; proporção metanol/óleo de 12:1 e 3% em massa de catalisador em relação ao óleo. A reutilização do catalisador apresentou bom rendimento por até dez ciclos.

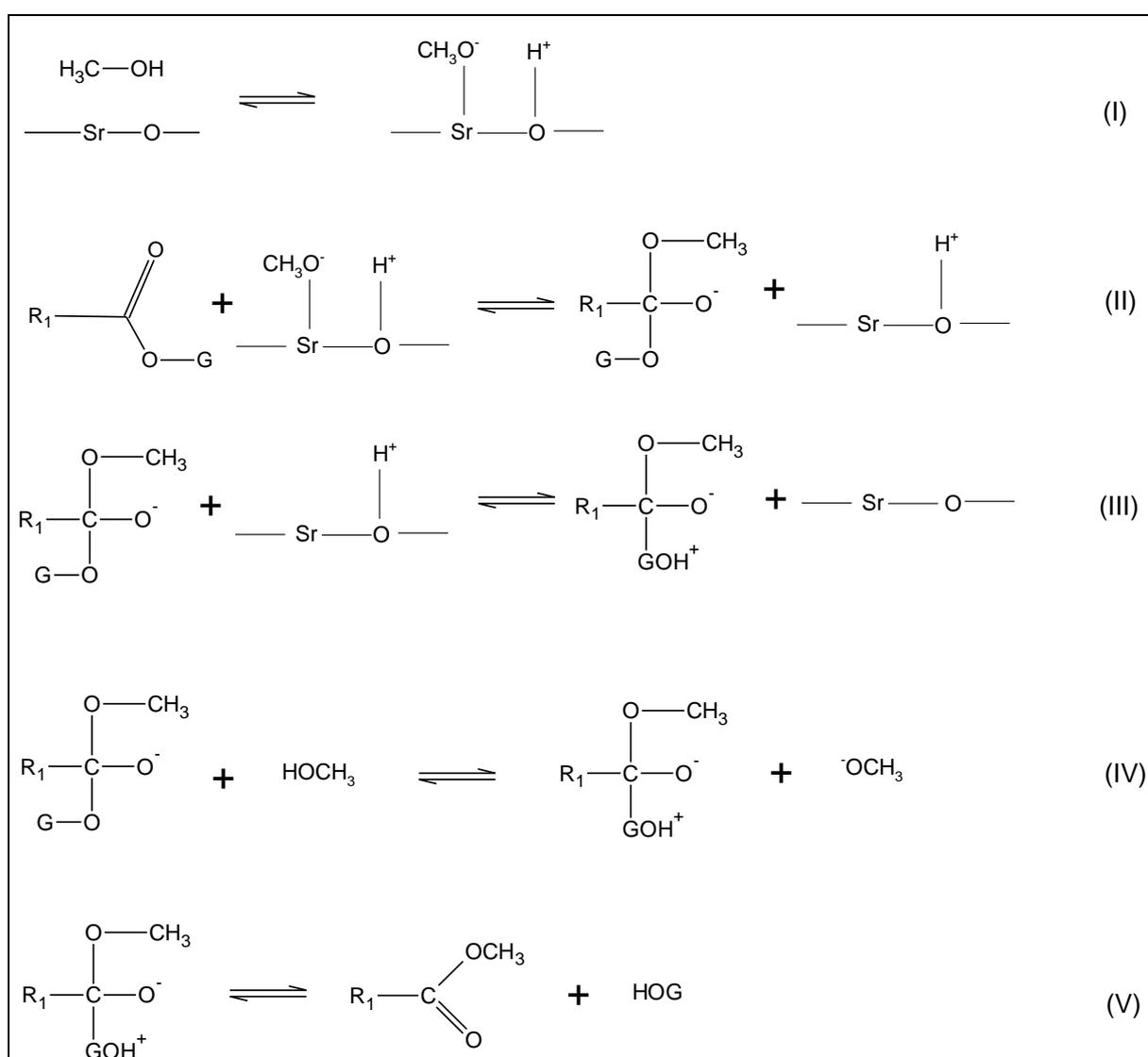
Liu et al. (2007) descreve o mecanismo de atuação catalítica do SrO em reações de transesterificação. A superfície sólida do óxido de estrôncio atua na ionização do metanol com formação de metóxido que promove o ataque nucleofílico ao carbono carboxílico do triglicerídio produzindo um intermediário tetraédrico aniônico. O intermediário aniônico ataca o átomo metálico formando um segundo intermediário que pode sofrer (I) uma quebra de ligação C–OCH₃ levando a regeneração do metóxido e do triglicerídio ou (II) a quebra da ligação C–OR com formação de éster metílico e diglicerídio. O segundo intermediário pode formar-se por ataque do intermediário aniônico a uma molécula de metanol (Etapa IV) Em etapas subsequentes o diglicerídio será convertido a monoglicerídio e este a glicerol com formação de ésteres metílicos em mecanismo similar; conforme etapas I, II, III e V do Esquema 1.

De Moura et al. (2010) estudaram a atividade catalítica do SrO puro frente à reação de transesterificação do óleo de babaçu e De Carvalho et al. (2013) investigaram a atividade catalítica do SrO impuro em blendas de óleo de babaçu com óleo de mamona. Em ambos os estudos, foi verificado uma elevada taxa de rendimento para biodiesel, acima de 95%, porem, nesses trabalhos também foi verificado uma difícil separação do catalisador do meio reacional

mostrando a necessidade de pesquisas que apontem rotas alternativas para recuperação do óxido de estrôncio catalítico.

Yoo et al. (2010) examinaram a síntese de biodiesel usando diversos óxidos como catalisador (SrO, CaO, ZnO, TiO₂ e ZnO₂) em reações de transesterificação de óleo de canola para determinar o catalisador heterogêneo mais efetivo tendo a maior atividade catalítica com o mínimo de perda de massa por dissolução. Os pesquisadores observaram que parte de SrO e do CaO dissolvem-se no meio reacional por conta de sua transformação em metóxido de estrôncio e metóxido de cálcio, respectivamente e se perdem na fase hidrofílica durante o processo de lavagem do biodiesel.

Esquema 1 – Mecanismo de catálise do SrO em reação de transesterificação.



Fonte: LIU et al., (2007).

O símbolo **G** representa a cadeia glicéridica e **R₁** o grupo alquila da cadeia de ácido graxo do triglicérido. **HOG** representa o diglicérido que em etapas subsequentes levará a formação de monoglicérido e éster e por fim, glicerol e éster.

3.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A invenção de motores movidos a base de óleos vegetais por Sir Rudolf Diesel é datada de 1900, mas só a partir da década de 1980 a exploração de biodiesel teve seu interesse renovado graças a preocupação mundial com a redução do efeito estufa e a busca por fontes energéticas alternativas a atual (combustíveis fósseis).

A conversão de óleos vegetais a monoésteres melhora suas propriedades quanto a aplicação como combustível, reduzindo sua alta viscosidade e caráter poliinsaturado e aumentando a volatilidade. Para tal são empregados métodos como a pirólise, diluição com misturas de hidrocarbonetos, metanol supercrítico e transesterificação (BALAT; BALAT, 2010; DEMIRBAS, 2008). Atabani et al., (2012) realizaram uma comparação entre as diferentes tecnologias de produção de biodiesel destacando suas vantagens e desvantagens (Quadro 2).

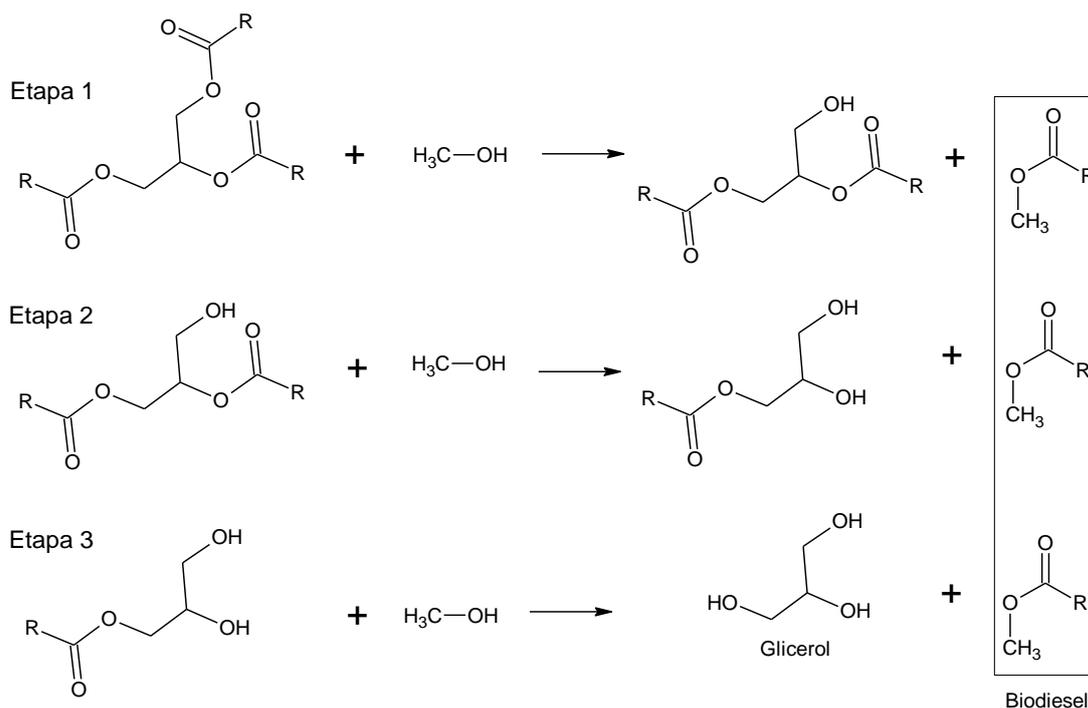
A transesterificação é considerada como o melhor método devido ao baixo custo e simplicidade. O biodiesel (misturas de monoésteres) é o principal produto deste processo. A transesterificação consiste de uma série de reações reversíveis consecutivas; nestas reações os triglicéridos (ex. óleo vegetal) e um monoálcool são convertidos a diglicérido; a seguir monoglicérido e por fim glicerol; sempre acompanhada da formação de moléculas de biodiesel (Esquema 2). Por ser um processo reversível, um excesso de álcool é usualmente requerido a fim de deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos e por ser lento carece do uso de um catalisador para tornar a reação mais rápida e economicamente viável. Em geral, os catalisadores utilizados em reações de transesterificação são classificados como homogêneos ou heterogêneos; podendo ser ainda subdivididos em três categorias: ácidos, básicos ou ácido-básicos bifuncionais. Vários pesquisadores tem focado sua atenção para obtenção de biocatalisadores para produção de biodiesel (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Quadro 2 – Vantagens e desvantagens das diferentes técnicas de produção de biodiesel.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Diluição (mistura direta ou por microondas)	Processo simples	Alta viscosidade; Baixa volatilidade; Baixa estabilidade
Pirólise	Processo simples; Não poluente;	Requer altas temperaturas; Equipamentos caros; Baixo grau de pureza.
Transesterificação	Propriedades do combustível mais próximas as do diesel; Alta eficiência na conversão; Baixo custo; Apropriado para produção industrial.	Requer baixo teor de ácidos graxos livres e água (para catalisadores básicos); Produtos da lavagem podem poluir o ambiente; Acompanhada de reações paralelas Difícil separação dos produtos.
Alcoólise supercrítica	Não utiliza catalisador; Curto tempo de reação; Alta conversão; Boa capacidade de adaptação.	Altas temperaturas e pressões são requeridas; Equipamentos de custo elevado; Alto consumo de energia.

Fonte: ATABANI et al. (2012).

Esquema 2 – Etapas do processo de transesterificação metílica.



R = Grupo alquil da cadeia de ácido graxo.

O glicerol pode ser separado por decantação e é considerado um importante subproduto podendo ser utilizado como matéria-prima em diversas indústrias, dentre elas a de cosméticos (ATABANI et al., 2012). Seu aproveitamento influi diretamente na viabilidade comercial e ambiental do processo de transesterificação, uma vez que, reduz a quantidade de resíduo a ser descartado na natureza e contribui como fonte de renda para custeio da produção.

3.3.1 Álcoois

Diversos álcoois podem ser utilizados nas reações de transesterificação de óleos vegetais, porém os melhores resultados são obtidos quando álcoois de cadeia curta são utilizados, sendo assim, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol.

Metanol e etanol são os dois principais álcoois utilizados neste processo devido a seu baixo custo e grande oferta pelo mercado mundial. Propanol, isopropanol, butanol, octanol e álcoois ramificados como terc-butanol também pode ser utilizados, mas o custo é bem

superior (BALAT; BALAT, 2010; KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010; SHAHID; JAMAL, 2011; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008).

O metanol é o mais vantajoso sob os aspectos da produção e purificação dos ésteres metílicos, pois permite a separação espontânea do glicerol e a consequente diminuição do número de etapas do processo. Para um mesmo percentual de conversão, o tempo de reação utilizando metanol é menor que o tempo quando se utiliza etanol. Além disso, o metanol apresenta um teor de umidade menor que o etanol e, conseqüentemente, apresenta altas conversões quando catalisadores básicos são utilizados nas reações (ATADASHI et al., 2012). Outra vantagem do uso de metanol ou etanol em reações de transesterificação esta relacionada ao menor impedimento estérico provocado por suas cadeias carbônicas, o que permite a interação com as moléculas do triglicerídio com cinética de reação mais favorável a formação dos produtos (VERMA; SHARMA; DWIVEDI, 2016).

Em contrapartida, o metanol apresenta elevada toxicidade que está relacionada diretamente com a utilização do subproduto da reação, o glicerol, que é aproveitado pelas indústrias farmacêuticas, alimentícias e, principalmente, a indústria de cosméticos.

Do ponto de vista econômico, o etanol se sobressai frente ao metanol, pois o Brasil se destaca como o segundo maior produtor mundial de cana de açúcar (fonte para produção de etanol). No entanto, sua aplicação nos processos tecnológicos para produção de biodiesel requer a utilização do álcool anidro, encarecendo os custos da produção (FARIAS et al., 2015; LIMA; SILVA; SILVA, 2007).

3.3.2. Transesterificação via catálise homogênea

O processo de transesterificação (alcoólise) catalisada por base é bem conhecido por produzir biodiesel em um tempo relativamente curto. Catalisadores básicos homogêneos como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) tem sido largamente empregado para produção de biodiesel devido a sua alta atividade, baixo custo e disponibilidade. Os catalisadores a base de sódio são usualmente descritos como melhores que aqueles de potássio devido a sua menor massa molecular. No entanto, utilizando KOH também poderia ser benéfica, pois a mistura reacional final poderia eventualmente ser neutralizada com ácido fosfórico para síntese de fosfato de potássio e uso como fertilizante.

Esta modalidade de catálise apresenta algumas desvantagens como o maior consumo de energia, dificuldade de separação do glicerol, o catalisador tem que ser removido do produto e os níveis elevados de ácidos graxos livres e água na matéria-prima interfere muito na reação.

Dias et al. (2008) relatam que os catalisadores a base de sódio como NaOH e metóxido de sódio (NaOCH_3) apresentam atividade catalítica superior a de catalisadores a base de potássio (KOH) para reações de transesterificação de óleo de soja, girassol e óleo de fritura usado. Os pesquisadores mencionam ainda que o rendimento em biodiesel usando 0,4% e 1,0% de catalisador apresentaram resultado similar, mas a viscosidade cinemática do biodiesel produzido usando menor concentração de catalisador foi acima do valor limite estabelecido pelos padrões da norma europeia (EN Standards). Isto indica a necessidade de maior concentração de catalisador para satisfazer o fator viscosidade.

Por outro lado, Chung et al. (2009) citam que o KOH é melhor catalisador que o NaOH e o NaOCH_3 . As reações de transesterificação entre sebo de pato e metanol, catalisadas por KOH, resultam em 97% de rendimento em biodiesel após 180 minutos de reação a 65 °C usando uma razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1% em massa de catalisador.

Os catalisadores ácidos incluem o ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácidos fosfórico e ácidos organo- sulfônicos. Eles geralmente são usados para reduzir a quantidade de ácidos graxos livres para posterior transesterificação alcalina, pois requerem maior tempo de reação. A formação de sabão devido à reação entre ácidos graxos livres (FFA) e os catalisadores básicos homogêneos é considerada prejudicial para produção de biodiesel pelo fato de reduzir o rendimento em ésteres e desencadear etapas de separação e purificação complicadas. Conseqüentemente, um catalisador ácido para esterificação de ácidos graxos livres ou um catalisador ácido para esterificação e transesterificação simultâneas de matérias-primas contendo teores elevados de ácidos graxos livres é considerado uma boa opção como substituto.

Os catalisadores ácidos são tolerantes a presença de água e ácidos graxos livres na matéria-prima; no entanto, a existência de água na mistura reacional acima de determinado limite pode ter impacto negativo para o processo de produção de biodiesel. Quando elevadas porcentagens de água estão presentes na matéria-prima, isto se manifesta geralmente na forma de produção excessiva de sabão. Os sabões de ácidos graxos saturados tendem a solidificar a

temperatura ambiente e assim a mistura reacional tende, com o excesso de sabão, a formar uma massa gelatinosa muito difícil de separar (FELIZARDO et al., 2006).

Farag; El-Maghraby; Taha, (2011) descreve que entre os vários catalisadores ácidos homogêneos, o H_2SO_4 apresenta melhor atividade catalítica para reação de esterificação de ácidos graxos livres; convertendo até 96% dos ácidos graxos livres de um modelo de óleo preparado com ácido oleico e uma mistura de óleo de soja e girassol.

3.3.3. Transesterificação via catálise heterogênea

Os catalisadores heterogêneos são economicamente e ecologicamente benéficos, pois são facilmente separados dos produtos, os estágios de purificação são simples e podem ser reutilizados. A atividade de um catalisador heterogêneo é altamente dependente da sua natureza, sítios ativos, estrutura, morfologia, porosidade, e estabilidade térmica. Os catalisadores heterogêneos apresentam taxa de reação mais lenta, mas esta limitação pode ser compensada pela elevação da temperatura de reação e quantidades de reagentes.

Vários catalisadores a base de óxidos de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos tem sido testados para reações de transesterificação. Os catalisadores básicos como o óxido de magnésio (MgO), o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de estrôncio (SrO), óxidos suportados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, óxidos metálicos misturados a hydrotalquitas, resinas aniônicas, entre outros tem sido aplicadas a produção de biodiesel. Algumas de suas vantagens são a alta basicidade, baixa solubilidade, pode ser facilmente manipulada e são economicamente menos dispendiosos.

Viola et al., (2012) reportaram que em reator sob alta agitação mecânica, 75% do óxido de estrôncio granular foi reduzido a pó, enquanto que 90% de óxido de cálcio manteve sua estrutura granular. Assim, quando o catalisador foi utilizado na forma granular para produção de biodiesel, a reação com SrO iniciou-se mais rapidamente que quando catalisada por CaO. No entanto, o rendimento final em biodiesel foi maior com o CaO. Após 180 minutos de reação entre óleo de fritura e metanol catalisada por SrO a $65^\circ C$, na proporção molar metanol/óleo 6:1 com 5% em massa de catalisador, o rendimento apresentado foi de 86%.

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos para produção de biodiesel pode ser vantajosa porque os catalisadores ácidos são tolerantes a grande presença de água e ácidos graxos livres na matéria-prima. Um catalisador heterogêneo ácido deve possuir elevado número de sítios ativos acessíveis, força acida moderada, ser hidrofóbico e ter porosidade capaz de minimizar os problemas difusionais.

A utilização de catalisadores ácidos para produzir biodiesel requer várias condições de reação para transformar satisfatoriamente óleo em biodiesel; assim, é necessário que o catalisador seja termicamente estável. As mais recentes pesquisas utilizando catalisadores ácidos heterogêneos para produção de biodiesel tem se baseado na modificação de misturas inorgânicas de óxidos com sílica, sulfatos, tungstatos de zircônio, zeólitas, hetero poliácidos, catalisadores superácidos, matérias à base de carbono sulfatado e resinas de troca iônica (AVHAD; MARCHETTI, 2015).

Podemos encontrar na literatura diversos estudos sobre a utilização de óxido de zircônio (ZrO_2) como um catalisador ácido heterogêneo para a transesterificação de matérias-primas diferentes devido à sua forte acidez superficial (JITPUTTI et al., 2006). A propriedade acidez pode ainda ser melhorada por revestimento da superfície de óxido com ânions sulfato e tungstato. Isto pode ser feito pela impregnação de ZrO_2 com uma solução ácida tal como ácido sulfúrico (H_2SO_4) para se tornar zircônia sulfatada, $(SO_4)^{2-}/ZrO_2$ (JITPUTTI et al., 2006). Jitputti et al. (2006) relataram que $(SO_4)^{2-}/ZrO_2$ tem dado resultados promissores para transesterificação de óleo de palma e óleo de coco bruto com um rendimento de éster metílico atingindo valores tão elevados como 90,3% e 86,3%, respectivamente. No entanto, quando não sulfatado ZrO_2 foi usado como catalisador em vez de $(SO_4)^{2-}/ZrO_2$, e apenas a 64,5% (óleo de palma) e 49,3% (óleo de coco bruto) de rendimento foram obtidos, respectivamente. Isto indica que, eventualmente, a modificação da acidez superficial de óxido de metal é fator chave na obtenção de alta conversão de triglicérides.

3.3.4. Transesterificação catalisada enzimática

Transesterificação enzimática especialmente aquela que utiliza lipases chamou a atenção dos pesquisadores nos últimos dez anos. Elevada geração de efluentes e dificuldade na recuperação de glicerol estão entre os problemas que, eventualmente, aumentam o custo

global de produção de biodiesel e sendo indesejados do ponto de vista ambiental. Em contraste, a catálise enzimática prossegue sem a geração de subprodutos, é de fácil recuperação dos produtos, são insensíveis à alta concentração de ácidos graxos livres e o catalisador pode ser reutilizado (KULKARNI; DALAI, 2006). Estas vantagens provam que a produção de biodiesel via catalise enzimática tem alto potencial por ser um processo de ecologicamente correto e uma alternativa promissora para o processo químico de produção de biodiesel. No entanto, apresenta algumas restrições, especialmente quando implementadas em escala industrial, tais como alto custo da enzima, reação lenta e fácil desativação da enzima (BAJAJ et al., 2010).

No estudo realizado por Nelson et al. (1996), **Lipozym IM 60** foi estudado e mostrou resultado promissor na transesterificação de sebo com elevado teor de ácidos graxos livres. Com base no estudo, foram investigados dois tipos diferentes de álcoois: álcoois primários, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e isobutanol e álcoois secundários, tais como isopropanol e 2-butanol. O efeito da adição de solvente (hexano) na mistura de reacional também foi estudado. A finalidade da introdução de solvente no processo de transesterificação enzimática é aumentar a solubilidade entre metanol e glicerol e, portanto, minimizar a possibilidade de desativação da enzima (HALIM; HARUN KAMARUDDIN, 2008). Verificou-se que **Lipozym IM 60** é uma enzima promissora para transesterificação de sebo com álcool primário resultando em rendimentos tão elevados quanto 93-99%. As condições ótimas de reação foram: temperatura da reação a 45 °C, grau de agitação de 200 rpm, 5 h de tempo de reação, razão molar hexano/triglicérido 3:1, razão molar metanol/óleo 3:1 e concentração de enzima 12,5-25% (em massa de sebo). No entanto, para o álcool secundário, o rendimento de biodiesel obtido foi relativamente baixo. Apenas 19-24% de rendimento em biodiesel foi obtido utilizando as mesmas condições de reação.

3.4. ÓLEO DE BABAÇU

O babaçu é um tipo de palmeira da família botânica Arecaceae, presente em diversos países da América Latina. No Brasil, seu uso é bastante difundido na Amazônia, na Mata Atlântica, no Cerrado e na Caatinga, onde ocorre espontaneamente em vários estados. O babaçu é muito conhecido entre populações tradicionais brasileiras, e dependendo da região, pode ser chamado também de coco-palmeira, coco-de-macaco, coco-pindoba, baguaçu,

uauaçu, catolé, andaiá, andajá, indaia, pindoba, pindobassu ou ainda vários outros nomes. Existem muitas espécies de babaçu, mas as mais conhecidas e que tem o uso mais difundido são *Attalea phalerata* e *Attalea speciosa* (CARRAZZA, 2012).

Nessas regiões, o babaçu é encontrado principalmente em formações conhecidas como babaçuais que cobrem cerca de 196 mil km² no território brasileiro, com ocorrência concentrada nos estados do Maranhão, Tocantins e Piauí, na região conhecida como Mata dos Cocais (transição entre Caatinga, Cerrado e Amazônia). Todas as variedades de babaçu são importantes, por seus aspectos ecológicos, sociais, econômicos, ambientais, etc (CARRAZZA, 2012).

A amêndoa do coco babaçu é composta por mais de 60% de óleo rico em ácido láurico, ácido mirístico e ácido oléico (Tabela 3), utilizado na indústria cosmética e alimentícia. Amêndoas expostas ao ar úmido por muito tempo ficam rançosas, pela ação de enzimas que acidificam seu óleo, formando ácido graxo e tornando-o impróprio para a produção de cosméticos e alimentos. Nesses casos, o óleo é utilizado apenas em indústrias de produtos de limpeza e higiene (CARRAZZA, 2012).

Quadro 3 – Composição química do óleo de babaçu.

Ácidos graxos	Percentual (%)
Ácido caprílico (C8:0)	5,0
Ácido cáprico (C10:0)	6,0
Ácido láurico (C12:0)	44,0
Ácido mirístico (C14:0)	17,0
Ácido palmítico (C16:0)	8,0
Ácido esteárico (C18:0)	4,0
Ácido oléico (C18:1)	14,0
Ácido linoléico (18:2)	2,0

Fonte: CALAND *et al.* 2009.

O óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel no mundo atualmente e apresenta composição em ésteres insaturados de 77,5% (HOEKMAN *et al.*, 2012). A composição em ésteres do óleo de babaçu mostra que este é bastante adequado a

produção de biodiesel, pois apresenta apenas 16% de ésteres insaturados; característica que confere elevada estabilidade oxidativa ao combustível produzido.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL E MATERIAIS

A seguir são descritos os materiais utilizados, a metodologia adotada na parte experimental de síntese do catalisador, dos estudos catalíticos e processo de reutilização do catalisador, as técnicas de análise e caracterização do catalisador e do biodiesel produzido.

Todas as atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Biodiesel e Matérias (LBM) do Centro de Ciências da Natureza (CCN) da Universidade Federal de Piauí (UFPI).

Todo o estudo experimental foi conduzido utilizando-se quantidades de reagentes inferiores a 0,5 g em massa e 20 mL em volume (escala semimicroanalítica) a fim de reduzir o consumo de substâncias químicas com considerável economia no orçamento do laboratório e de tempo na execução das várias operações padronizadas da rotina laboratorial; aumento da velocidade de análise devido ao trabalho com menores quantidades de materiais; aumento da eficiência do método e do controle das condições de reação e minimizar a geração de resíduos.

4.1. REAGENTES

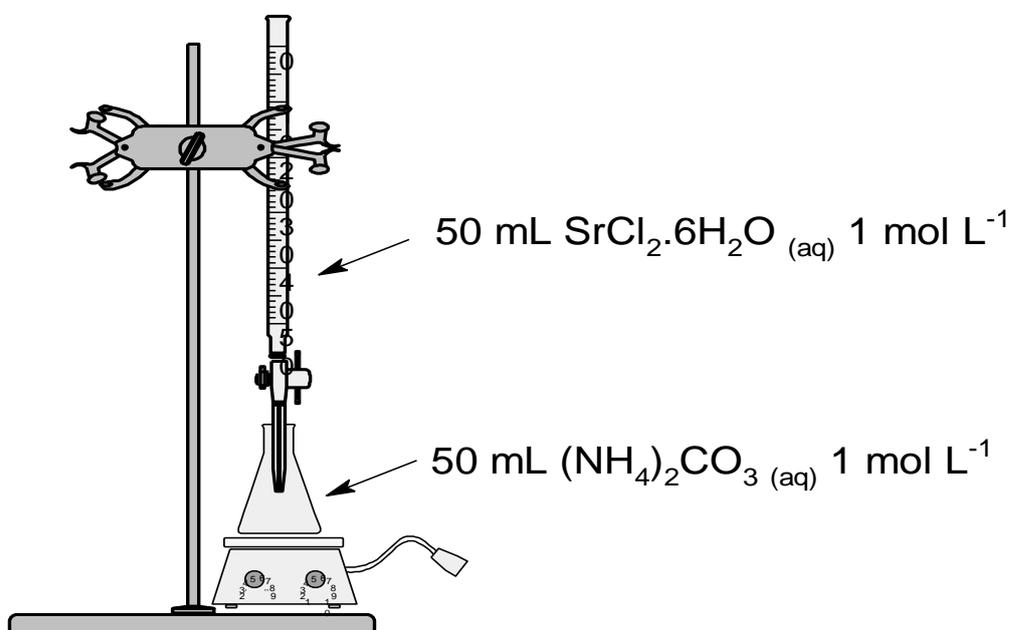
Os reagentes cloreto de cobalto (II) hexahidratado, cloreto de ferro (III) hexahidratado, cloreto de estrôncio (II) hexahidratado, clorofórmio, carbonato de amônio, metanol, hidróxido de amônio, ácido clorídrico, acetona e heptadecanoato de metila apresentaram grau de pureza analítica. O óleo de babaçu refinado obtido em comércio local

4.2. METODOLOGIA DE SÍNTESE DO CATALISADOR

4.2.1. Síntese de óxido de estrôncio

O óxido de estrôncio foi preparado pela calcinação direta de carbonato de estrôncio. O seguinte processo foi utilizado no preparo do óxido: um volume de 50,0 mL de solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado a um erlenmeyer; a seguir, um volume de 50,0 mL de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, contido em uma bureta, foi adicionado gota-a-gota ao erlenmeyer e mantido sob agitação constante, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$, por 60 minutos afim de formar carbonato de estrôncio (Figura 6); o carbonato de estrôncio precipitado foi lavado com pequenas porções de água destilada por três vezes e a seguir seco em estufa, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Um sólido branco (SrO) foi obtido após calcinação do carbonato em mufla a temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 180 minutos com rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

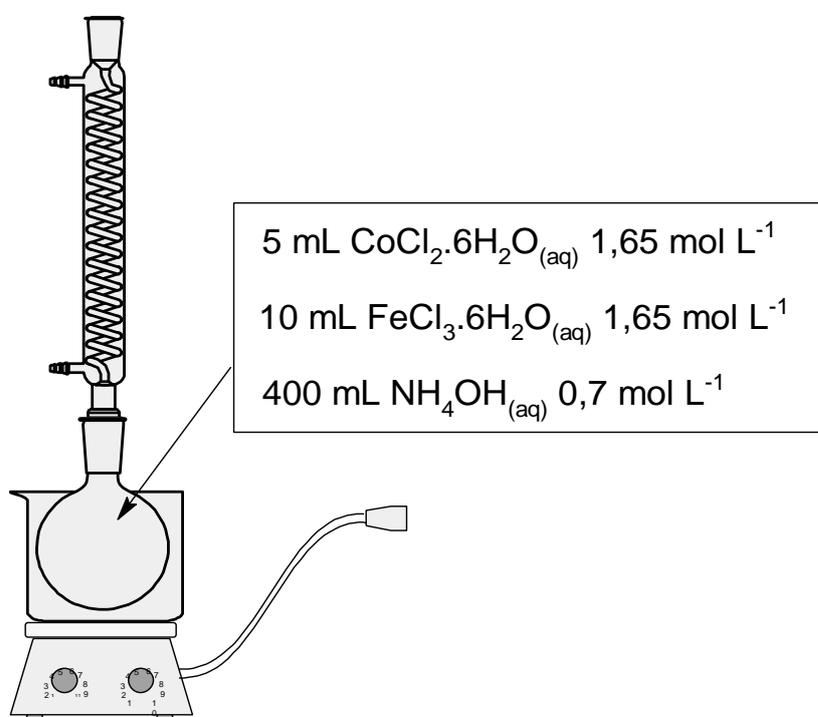
Figura 6 - Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de SrCO_3 .



4.2.2. Síntese da cobaltoferrita

Nanopartículas de cobaltoferrita (CoFe_2O_4) foram sintetizadas pelo método de coprecipitação (MOURA *et al.*, 2015). Um volume de 5,0 mL de solução ácida (ácido clorídrico $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,65 \text{ mol L}^{-1}$ e 10,0 mL de solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1,65 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas (proporção molar 1:2). A seguir as soluções foram misturadas e adicionadas à 400 mL de solução de NH_4OH $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ e mantidos sob vigorosa agitação a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos em sistema de refluxo (Figura 7). O sólido escuro formado foi resfriado e separado da fase líquida por ação de um campo magnético, lavado três vezes com água destilada e uma vez com acetona e, em seguida, colocado em estufa, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por 6 h e, ao fim do processo de secagem, foi calcinado em mufla com atmosfera de ar, a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h em rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 7 – Modelo representativo do sistema utilizado para síntese de cobaltoferrita.



4.2.3. Síntese do catalisador

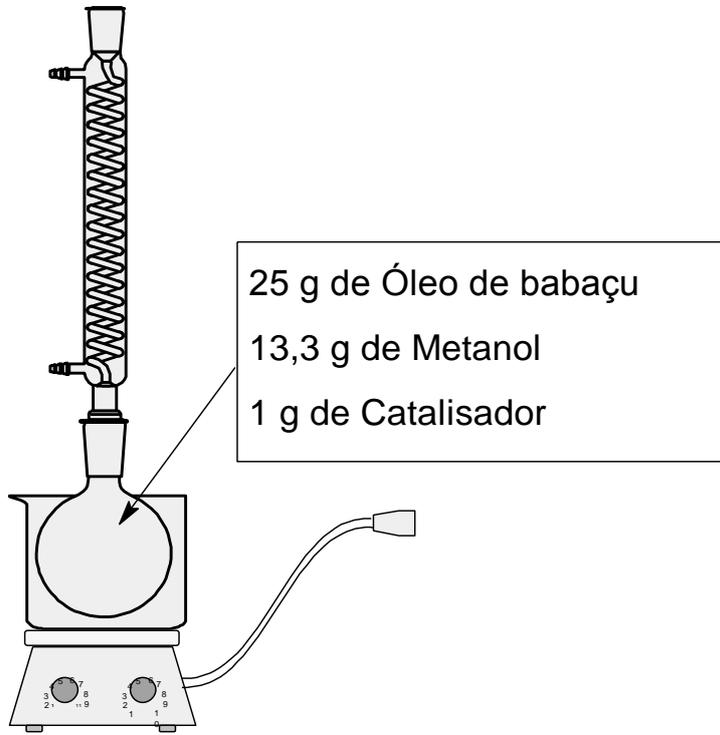
O catalisador SrO/CoFe₂O₄ foi preparado pelo método de impregnação por via úmida (LA FUENTE; GRAZU, 2012). Em um balão de fundo redondo de 250 mL contendo acetona, foram adicionados 3,44 g de óxido de estrôncio e 1,56 g de cobaltoferrita na proporção molar 5:1, com o intuito de obter 5,0 g de catalisador. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C e mantida por 18 h, sob constante agitação, em sistema de refluxo semelhante ao utilizado na Figura 10. Após a reação, a nanopartícula sólida foi separada por ação de um campo magnético, lavada com o mesmo solvente utilizado para impregnação e submetida a secagem a 120 °C por 6 h. Após resfriamento, o catalisador foi armazenado em frasco de vidro âmbar. Outros meios de impregnação (água, metanol e etanol) também foram empregados e a proporção molar entre óxido e suporte foram estudados como variáveis para verificar sua ação catalítica. As proporções de síntese foram: 1:1, 1:3, 1:4 e 1:5. As massas foram ajustadas de modo a sempre permitir a síntese de 5,0 g de catalisador.

4.3. ESTUDOS CATALÍTICOS

4.3.1. Reação de transesterificação

A reação de transesterificação foi conduzida em balão de fundo redondo de 250 mL em banho de óleo e um condensador acoplado a um sistema de refluxo (Figura 8). O catalisador foi disperso em metanol e deixado sob agitação magnética a 3000 rpm por 20 minutos à temperatura de 60 °C a fim de garantir que a etapa de inicialização do mecanismo de reação de transesterificação (Esquema 1) fosse conduzida com eficácia (LIU et al., 2007). A seguir, o óleo de babaçu foi adicionado à mistura na proporção molar metanol/óleo correspondente a 15:1 e porcentagem em massa de catalisador igual a 4%. A reação foi mantida a 60 °C e agitação de 3000 rpm por 3 h. Para efeito de estudo de atividade catalítica, as reações de transesterificação foram realizadas em triplicata e os resultados expressos na forma de média aritmética acompanhada de desvio padrão.

Figura 8 - Modelo representativo do sistema utilizado para reação de transesterificação.



Proporção metanol/óleo, temperatura, porcentagem de catalisador e tempo de reação foram testados como variáveis para estudo de otimização das condições de transesterificação (Quadro 4). Cada variável foi avaliada individualmente em relação às outras variáveis de estudo, que foram mantidas fixas e escolhidas a partir de estudos prévios seguindo os padrões de otimização aplicados à catálise heterogênea de reações de transesterificação e ao uso de óxido de estrôncio nestas reações (ATABANI et al., 2012; CHOUHAN; SARMA, 2011, 2013).

Quadro 4 – Variáveis de otimização da reação de transesterificação.

Variáveis de transesterificação					
Porporção metanol/óleo (mol/mol)	6:1	9:1	12:1	15:1	(4%; 60 °C; 3 h)*
Porcentagem de catalisador (%)	1	3	4	5	(15:1; 60 °C; 3h)*
Temperatura (°C)	50	60	70	-	(15:1; 4%; 3 h)*
Tempo de reação (h)	1	2	3	4	(15:1; 4%; 60 °C)*

* Condições fixadas para avaliação de cada variável.

4.3.2. Separação das fases e purificação do biodiesel

Ao término da transesterificação, o catalisador foi separado da fase líquida como uso de um ímã permanente de Neodímio ($Nd_2Fe_{14}B$); a fase líquida foi colocada em funil de decantação e lavada três vezes com água destilada a fim de remover o glicerol formado e o metanol remanescente; o resíduo de água da lavagem foi retirado com adição de Na_2SO_4 anidro e o biodiesel filtrado para remoção de sabão e possíveis resíduos de catalisador. Ao fim da etapa de filtragem o biodiesel foi armazenado em frasco de vidro âmbar para análise cromatográfica.

4.3.3. Reativação e reutilização do catalisador

A reutilização do catalisador foi avaliada após sucessivas etapas de transesterificação. Fatores como dissolução no meio reacional, neutralização da acidez dos sítios ativos e impregnação dos sítios com resíduos de glicerol provenientes das utilizações anteriores são apontados como os principais causadores do envenenamento e desativação do catalisador (CHOUHAN; SARMA, 2011; MOOTABADI et al., 2010). O catalisador separado

magneticamente da fase líquida foi lavado uma vez com acetona e uma vez com clorofórmio a fim de remover os resíduos orgânicos indesejados aderidos à superfície do catalisador; em seguida, foi seco a 120 °C por 6 h em estufa e calcinado em mufla a 500 °C por 3 h em rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A velocidade de aquecimento baixa foi escolhida para evitar a formação de carvão e a sinterização do catalisador. Supunha-se que todas as partículas de catalisador foram recuperadas e só uma quantidade desprezível do catalisador foi perdida por dissolução e indisponibilizada para as execuções subsequentes.

4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO

4.4.1. Magnetometria de vibração de amostra

A caracterização magnética foi conduzida em aparelho **LakeShore modelo 7404** do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A magnetização induzida por campo magnético foi realizada a temperatura ambiente com campo magnético máximo de 20 kOe. Os dados de coecividade magnética e o campo de indução remanescente foram utilizados para caracterizar as propriedades magnéticas dos materiais analisados. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software **Origin Pro versão 8.0** da OriginLab Corporation no módulo de plotagem manual.

4.4.2. Análise termogravimétrica

A Análise Termogravimétrica (TG) realizada a fim de avaliar a estabilidade térmica do óxido de estrôncio, da cobaltoferrita e do catalisador foi obtida utilizando-se aparelho **SHIMADZU modelo DTG-60 simultaneous DTA-TG apparatus** do Laboratório de Biodiesel e Materiais da Universidade Federal do Piauí, com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ em panela de platina na faixa de temperatura de 30 a 1100 °C em rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software **TA60 WS versão 2.21** da SHIMADZU Corporation.

4.4.3. Difração de raios – X

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 cobaltoferrita, óxido de estrôncio e do catalisador. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software **Crytallographica Search-Match versão 2.0.2.0** da Oxford Cryosystems.

4.4.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O espectro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi obtido em pastilhas de KBr utilizando aparelho **Perkin-Elmer Spectrum 100 GX FT-IR System** do Laboratório de Biodiesel e Materiais da Universidade Federal do Piauí, em 16 varreduras na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹. As informações obtidas foram utilizadas para confirmação da estrutura do catalisador e da formação de interação óxido/suporte. O tratamento de dados foi realizado utilizando o software **Origin Pro versão 8.0** da OriginLab Corporation em módulo de plotagem manual.

4.4.5. Microscopia eletrônica de varredura

As microestruturas foram observadas com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo **MEV 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 e as imagens utilizadas para determinar a morfologia e estrutura das partículas do suporte e do catalisador SrO/CoFe₂O₄ nos vários ciclos de utilização. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram estudadas utilizando-se software **Image-Pro Plus versão 6.0** da Media Cybernetics, Inc.

4.4.6. Análise Brunauer-Emmet-Teller

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 nos diversos ciclos de reutilização. 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 gas de adsorção a temperatura de 150 °C com tempo de análise de 3 horas. Para tratamento de dados foi utilizado software **Quantachrome Instruments version 10.01** da **NOVA Instruments**.

4.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão

As microestruturas foram observadas com Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) modelo **MET JEOL JEM 2100** do Centro Analítico de Instrumentação da Universidade de São Paulo equipado com canhão de filamento de LaB₆ operando com tensão de 100 kV acoplado a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios - X (EDS). As imagens foram utilizadas para determinar a composição química de CoFe₂O₄ e o modo de interação entre SrO e suporte bem como sua estabilidade ao longo dos ciclos de reutilização. Os dados de EDS permitiram determinar a composição química do suporte magnético. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram analisadas utilizando-se software **Paint Microsoft Windows versão 6.1** da Microsoft Corporation.

4.4.8. Cromatografia a gás

A quantificação de ésteres foi realizada por cromatografia a gás em instrumento **SHIMADZU GC-2010 plus gas chromatograph** do Laboratório de Biodiesel e Materiais da Universidade Federal do Piauí equipado com detector FID e coluna capilar Rtx-Wax 30 m x 0,32 mm e diâmetro interno de 0,25 µm. A amostra (1 µL) foi injetada na coluna usando o split de injeção manual a 250 °C com fluxo de gás nitrogênio de 42,8 mL min⁻¹ a pressão de 50,1 kPa. A temperatura da coluna e do FID foram de 210 e 250 °C, respectivamente. Os padrões de análise seguem a norma técnica EN14103:2011 para análise cromatográfica de ésteres metílicos. Os dados foram coletados e analisados utilizando o programa **GCsolution version 2.32** da SHIMADZU Corporation. O método de padrão interno foi definido para

Metodologia experimental e materiais

medida do índice de conversão do óleo de babaçu a éster metílico de ácido graxo com o uso de padrão interno heptadecanoato de metila e clorofórmio como solvente. A amostra (100 mg) foi dissolvida em um mililitro de solução padrão (heptadecanoato de metila em clorofórmio a concentração de $2,62 \text{ g L}^{-1}$) e analisada por 20 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

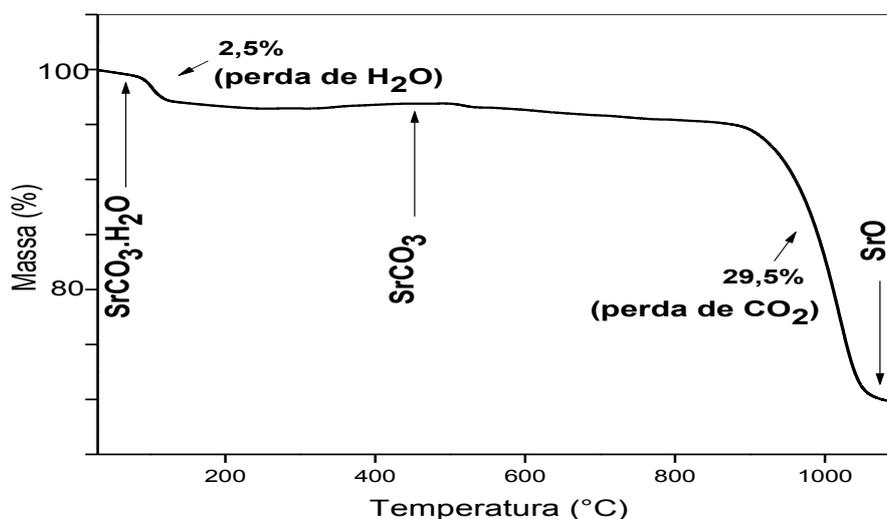
Neste tópico serão apresentados os resultados das análises físico-químicas e do estudo das variáveis de síntese do catalisador e o estudo das variáveis de otimização da reação de transesterificação. Os resultados obtidos deram embasamento à discussão.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ESTRÔNCIO

O óxido de estrôncio foi sintetizado por decomposição térmica do carbonato de estrôncio que, por sua vez, foi produzido a partir da reação em solução aquosa de carbonato de amônio e cloreto de estrôncio (II) hexahidratado. O carbonato de estrôncio é descrito na literatura como um composto bastante estável termicamente (DE CARVALHO et al., 2013; DIAS et al., 2012; REGALBUTO, 2007) necessitando de elevada temperatura para decomposição térmica formando SrO e CO₂.

O estudo térmico de SrCO₃ (Figura 9) mostra perda de massa em duas faixas de temperatura: 2,5% entre 85 e 125°C devido a perda de água adsorvida a superfície do sólido e 29,5% entre 895 e 1076 °C correspondente a decomposição de SrCO₃ a SrO e CO₂. Os dados

Figura 9 – Análise termogravimétrica do SrCO₃ não-calcinado.



obtidos por análise termogravimétrica justificam a necessidade de tão elevada temperatura de calcinação para completa decomposição de SrCO₃ com formação de SrO.

A presença de hidróxido de estrôncio é atribuída à reação do óxido com a água proveniente da umidade do ar devido à exposição do catalisador durante a calcinação, o período de programação de resfriamento da mufla, e do seu armazenamento conforme Equação V.

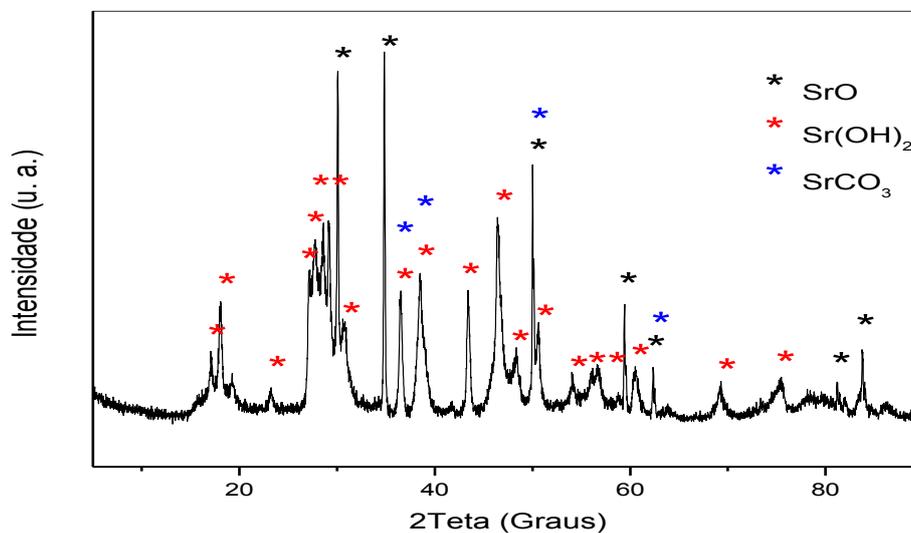


A reação entre óxido de estrôncio e água ocorre facilmente a temperatura ambiente devido a seu caráter higroscópico, o que justifica a perda de massa (21,2%) observada na Figura 21 na faixa de 351 e 421 °C que é atribuída a presença de hidróxido de estrôncio formado nesta reação. Outra evidência da reação de formação de hidróxido de estrôncio está na ausência de perda de massa na faixa de temperatura de vaporização da água; indicativo que toda água que interage com a superfície do óxido acaba reagindo e formando hidróxido.

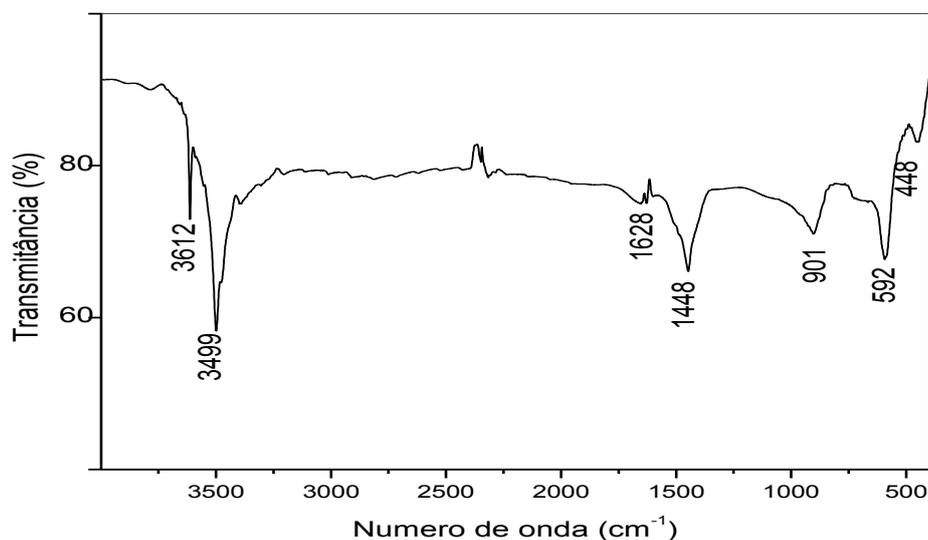
A reação do óxido de estrôncio com o dióxido de carbono presente no ar após calcinação (Equação VI) leva a formação de carbonato de estrôncio.



A Figura 10 apresenta o difratograma do carbonato de estrôncio calcinado, a 1100 °C, por 3 horas. Pode-se observar a presença das fases SrO, Sr(OH)₂ e SrCO₃ presentes na amostra analisada. As respectivas fichas cristalográficas do *Joint Committee Powder Diffraction Standard* (JCPDS) disponibilizadas através do software Crystallographica Search Match do SrO (JCPDS 6-520), Sr(OH)₂ (JCPDS 74-407) e SrCO₃ (JCPDS 5-418) confirmam a formação do óxido a partir do programa de calcinação aplicado.

Figura 10 – Difratoograma do SrCO₃ calcinado a 1100 °C.

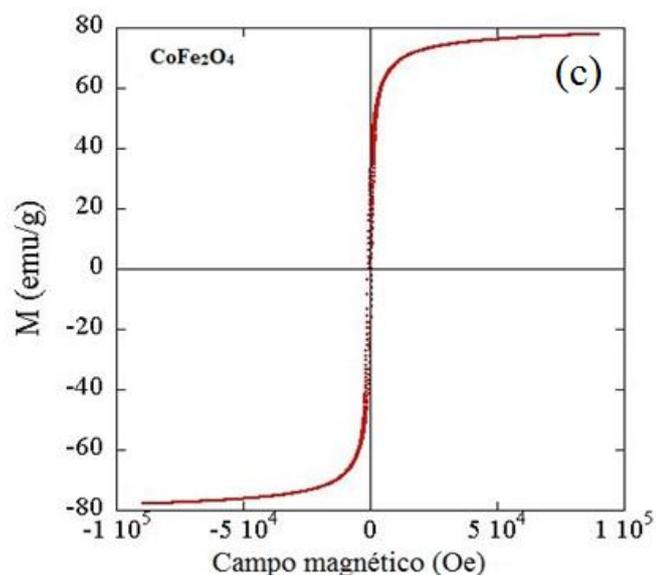
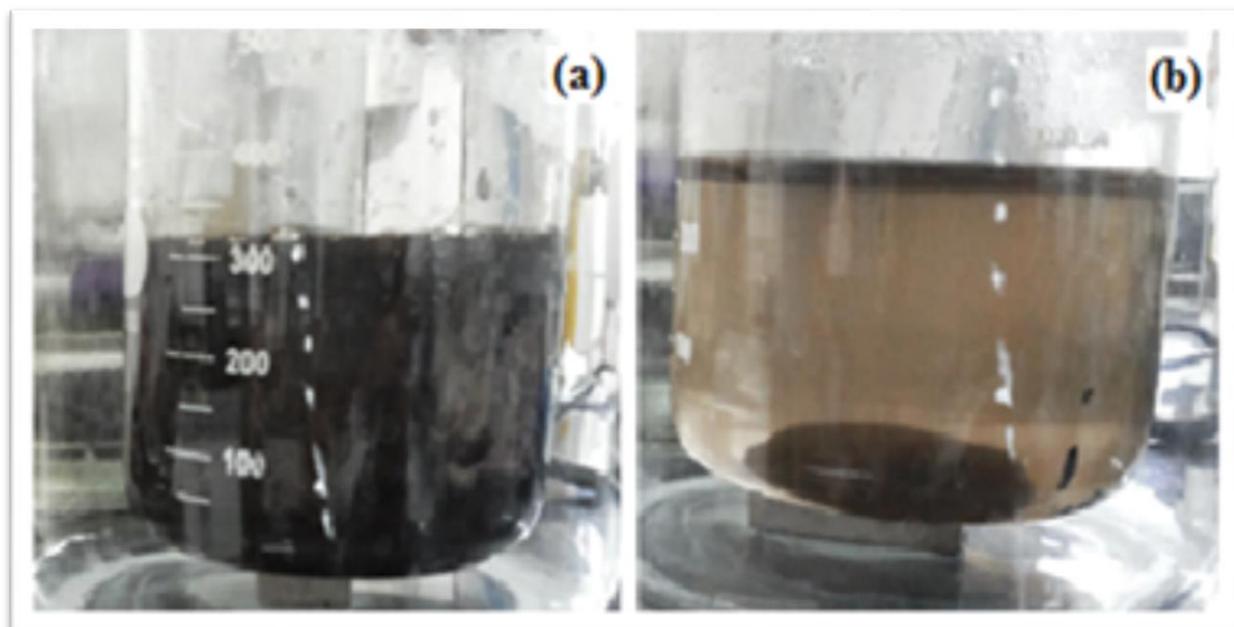
O espectro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier da amostra de SrCO₃ calcinado a 1100 °C (Figura 11) apresenta bandas de absorção em 592 e 448 cm⁻¹ características de estiramento estrôncio-oxigênio confirmando a formação de óxido de estrôncio a partir do programa de calcinação aplicado, concordando com os dados de TG e DRX. Pode-se observar ainda duas bandas fortes de estiramento de ligação O–H (uma de OH associado através de pontes de hidrogênio e outra de OH livre, respectivamente) em 3499 e 3612 cm⁻¹ e uma banda fraca de deformação angular em 1628 cm⁻¹ que indicam a presença de hidróxido de estrôncio. A formação de carbonato evidencia-se pelo aparecimento de uma banda de absorção em 1448 cm⁻¹ indicativa de ligação C=O do carbonato (DE CARVALHO et al., 2013).

Figura 11 – Interferograma de infravermelho do SrCO₃.calcinado a 1100 °C.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DA COBALTOFERRITA

O CoFe₂O₄ foi sintetizado a partir dos cloretos hidratados de Ferro e de Cobalto pelo método de co-precipitação. O método mostrou-se simples, rápido, eficiente e apropriado aos propósitos deste trabalho. A formação de cobaltoferrita evidencia-se pela mudança de coloração da solução que vai de marrom a preta. Outra característica do CoFe₂O₄ é a resposta ao campo magnético de um ímã permanente. Ao fim da reação de síntese, a cobaltoferrita é separada da fase líquida pelo uso de um ímã de neodímio (Nd₂Fe₁₄B). As Figuras 12a e 12b mostram o efeito do campo magnético, após um minuto de exposição, sobre a cobaltoferrita recém-sintetizada e ainda em solução. Medidas feitas por magnetometria por vibração de amostra (VSM) a temperatura ambiente com campo magnético máximo de 1·10⁶ Oersted, como mostra o histerese da Figura 12c, demonstraram que a cobaltoferrita possui uma magnetização de saturação por indução de ± 76,0 emu/g e campo coercivo de 0,7 Oe evidenciando o caráter superparamagnético da CoFe₂O₄.

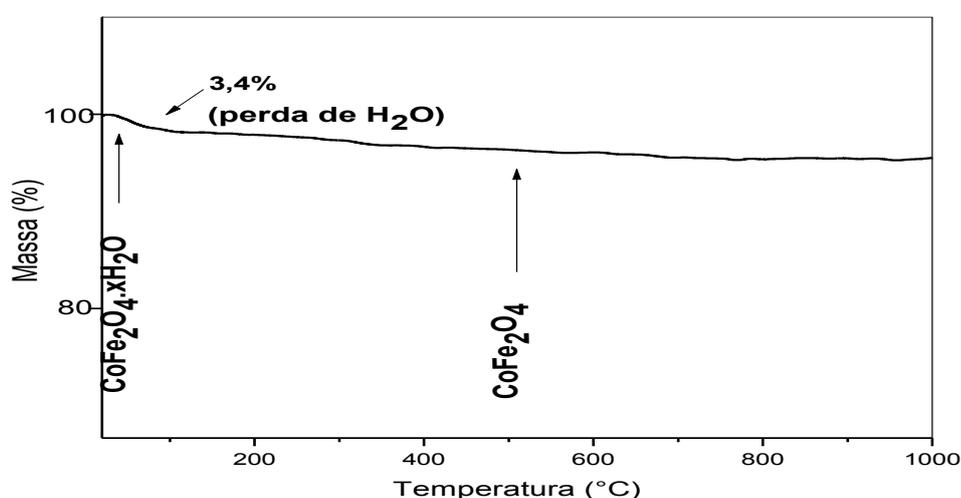
Figura 12 – Imagem do CoFe_2O_4 recém-sintetizado (a) antes e (b) depois da aproximação de um campo magnético externo e (c) histerese do CoFe_2O_4 .



O suporte (CoFe_2O_4), quando submetido a vigoroso aquecimento, demonstra estabilidade térmica na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C. uma pequena deflexão (3,4%) é observada na faixa de temperatura de 30 a 124 °C é atribuída a presença natural de umidade

que surge da exposição do material ao ar (Figura 13). Estabilidade térmica é uma propriedade importante apresentada pela cobaltoferrita, pois o catalisador ao ser utilizado em reação de transesterificação submete-se a uma rotina de limpeza e reativação que inclui sua calcinação a temperaturas elevadas que poderiam modificar sua estrutura ou composição e com isso alterar outras propriedades e, por conseguinte, seu desempenho como suporte magnético.

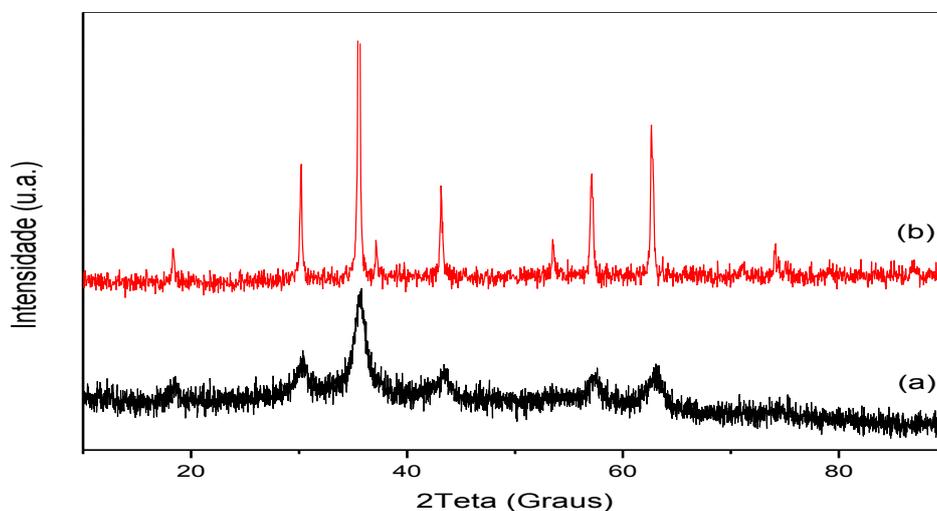
Figura 13 – Análise termogravimétrica do CoFe_2O_4 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



Os dados de difração de raios – X confirmam a formação de CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086). Um aumento de cristalinidade da cobaltoferrita pode ser observado a temperatura de calcinação de $800\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de calcinação aplicada neste estudo) quando comparado ao material não-calcinado como pode-se observar na Figura 14. Nenhuma outra fase foi observada no difratograma do cobaltoferrita; isso confirma que o método de síntese por coprecipitação foi bastante eficiente.

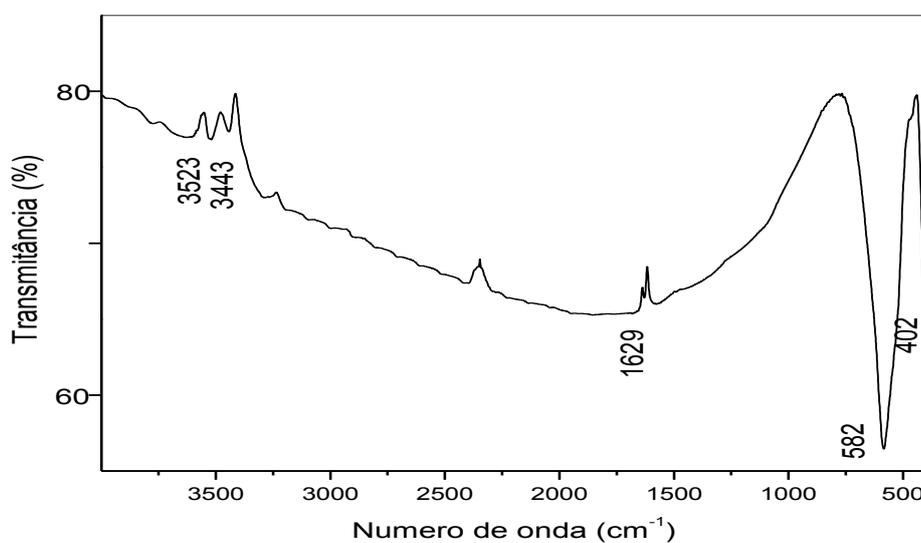
Os picos do difratograma da cobaltoferrita não-calcinada (Figura 14a) apresentam-se alargados e com intensidade relativamente baixa; indicio de baixa cristalinidade. Esta é uma tendência apresentada por materiais semicristalinos ou mesmo amorfos. A calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$ provocou intensa alteração nos picos, que tornaram-se mais intensos, agudos e bem definidos, sinalizando o aumento de cristalinidade (Figura 14b) (SHACKELFORD, 2008).

Figura 14 – Difratoograma do CoFe_2O_4 (a) não-calcinado e (b) calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.



As bandas de absorção observadas no espectro de infravermelho da cobaltoferrita (Figura 15) em 582 e 402 cm^{-1} são atribuídas às ligações metal-oxigênio tetraédricos e octaédricos, respectivamente, da estrutura com arranjo de empacotamento cúbico de faces centradas (ALBUQUERQUE et al., 2012; GHERCA et al., 2014). Os estiramentos fracos

Figura 15 – Interferograma de infravermelho do CoFe_2O_4 calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

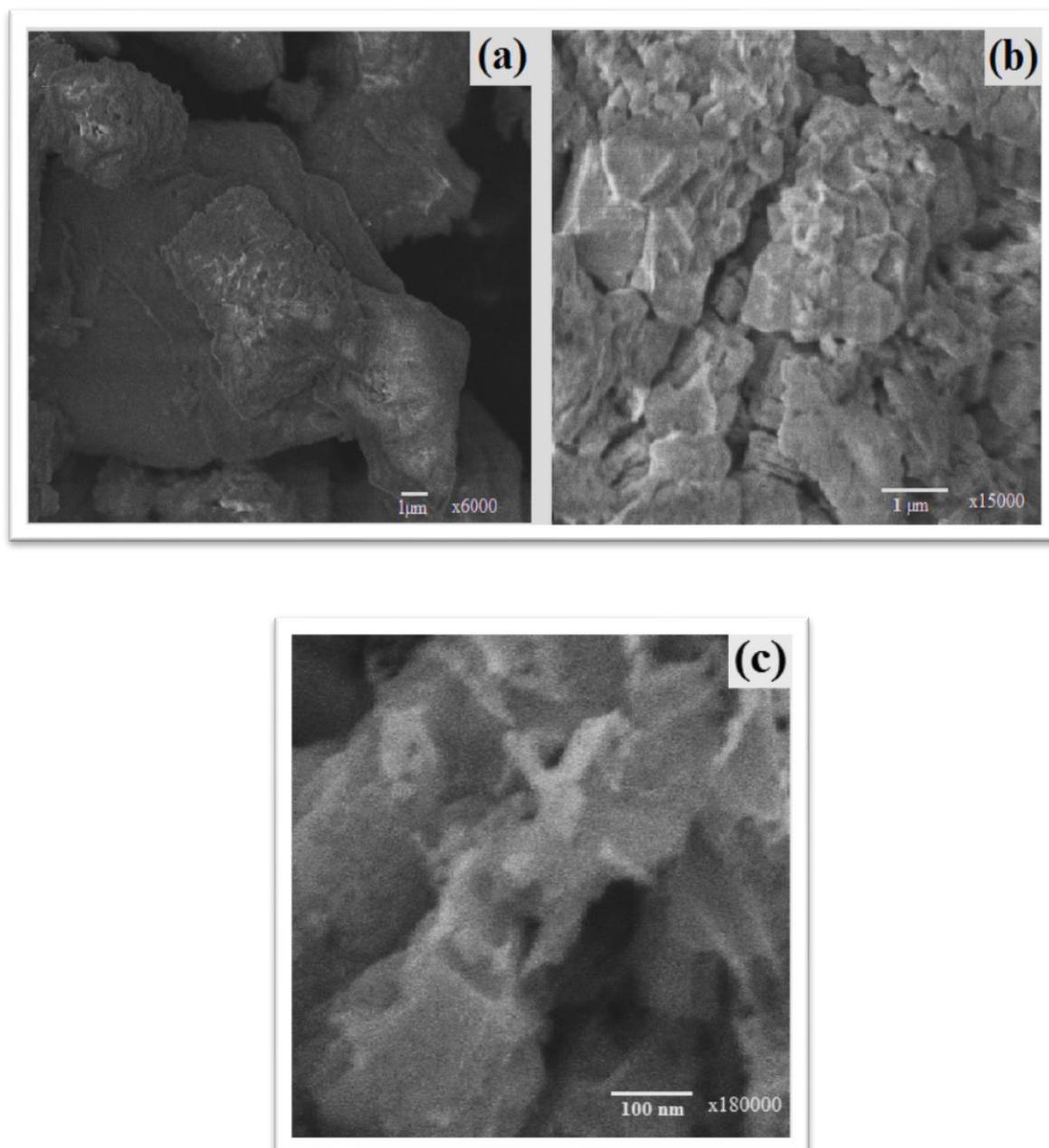


observados na faixa de número de onda de 3523, 3443 e a deformação em 1629 cm^{-1} são indicativas da presença de água adsorvidas a superfície da cobaltoferrita proveniente da umidade atmosférica.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 16) mostram que a cobaltoferrita apresenta aspecto microscópico laminar de superfície lisa composta por placas que se sobrepõem de forma desordenada cuja formação deu-se a partir de estruturas menores e independentes. Kuruva et al. (2014) observaram que o tamanho dos cristais de cobaltoferrita aumenta com a temperatura de calcinação uma vez que, em altas temperaturas as interfaces sólido-vapor tendem a serem substituídas por interfaces sólido-sólido por difusão e este fenômeno tem sido observado em vários sistemas (incluindo as ferritas) e é atribuído a tendência do cristal em reduzir a energia global de superfície.

A análise textural por BET indica que a cobaltoferrita apresenta área superficial específica de $10,22\text{ m}^2/\text{g}$ com volume de poros de $3,61\text{ cm}^3/\text{g}$; valor relativamente alto de área superficial mostra que o CoFe_2O_4 é um material com características apropriadas para uso como suporte para síntese do catalisador.

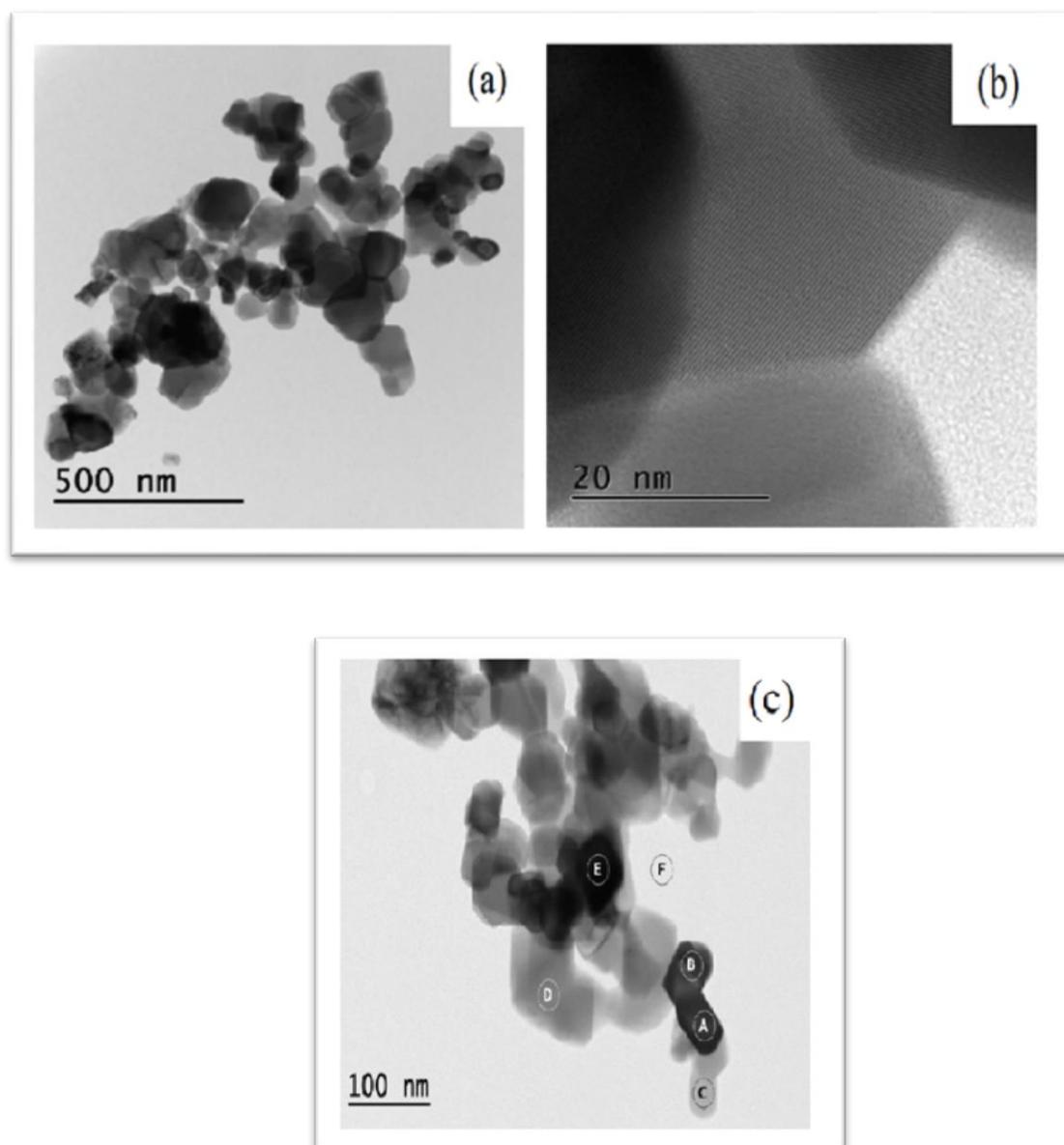
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura da cobaltoterita calcinada a 800 °C.



As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 17) exibem de modo mais claro a aglomeração de partículas de cobaltoterita. Na Figura 17a pode-se observar pontos mais escuros ou mais claros na estrutura devido a sobreposição de um número diferente de camadas de cobaltoterita onde as partes mais claras indicam haver pequeno número de estruturas sobrepostas, ou mesmo estruturas unitárias, enquanto que a intensificação da

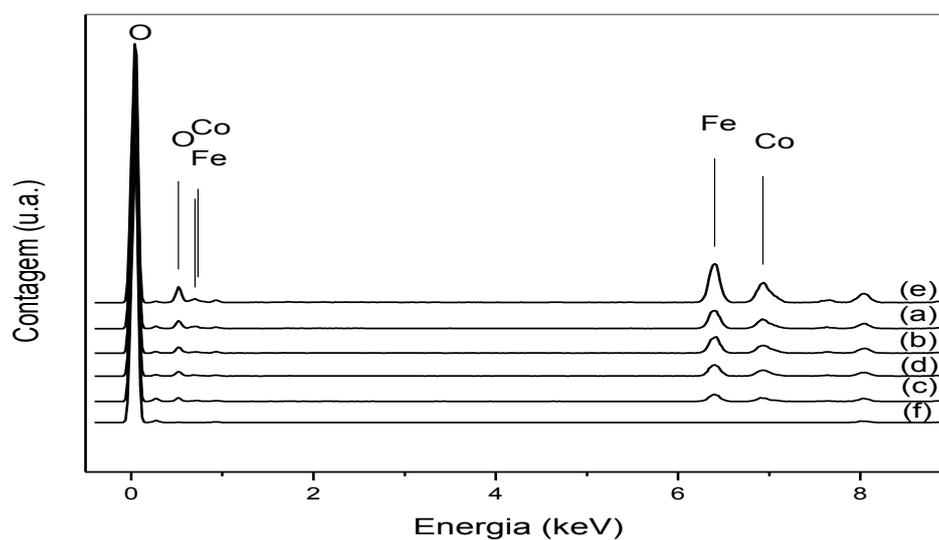
tonalidade escura indica aumento gradual de estruturas que se sobrepõem (SENAPATI; BORGOHAIN; PHUKAN, 2011b). Esta observação torna-se mais clara ao analisarmos a Figura 17b. Na Figura 17c o ponto F representa o espaço da imagem ausente de partículas de cobaltoferrita; o ponto C é a parte do aglomerado com menor número de estruturas sobrepostas; a intensificação do tom escuro observado na sequência de pontos de D para B e de B para A indica aumento do número de camadas de cobaltoferrita se sobrepondo. O ponto E é tido como o ponto de maior sobreposição de camadas.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de transmissão da cobaltoferrita calcinada a 800 °C.



Os dados de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) apresentados na Figura 18 mostram que todos os pontos analisados de A a E apresentam mesma composição química com concentrações de cobalto, ferro e oxigênio aumentando proporcionalmente com a série $C < D < B < A < E$. A composição química elementar da cobaltoferrita obtida a partir dos dados de EDS (Quadro 1) apontam para fórmula mínima $\text{Co}_{1,00}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_{4,13}$. Os dados de análise de cobaltoferrita por EDS apresentados por Senapati et al., (2011a) concordam com os resultados do Quadro 5.

Figura 18 – Curvas de EDS da cobaltoferrita*.



* Dados extraídos a partir de análise da Figura 19c.

Quadro 5 – Composição elementar da cobaltoferrita.

Elementos	Contagem atômica					Média
	A	B	C	D	E	
O	1647	1654,4	1011,0	2374,3	5607,3	2458,80
Fe	398,8	400,6	244,8	574,9	1357,7	595,36
Co	201,3	208,6	116,1	268,4	692,4	297,36
O/Fe	4,129					
Fe/Co	2,002					

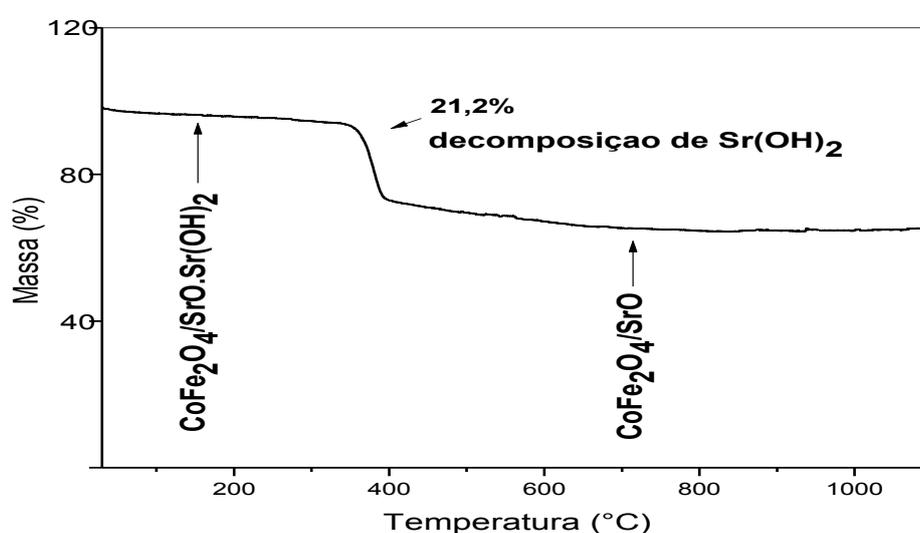
5.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador SrO/CoFe₂O₄ foi sintetizado a partir da junção de SrO a CoFe₂O₄ pelo método de impregnação por via úmida no qual um dos componentes (CoFe₂O₄) foi disperso em meio líquido (água, metanol, etanol ou acetona) e mantido sob agitação enquanto outro componente (SrO) foi adicionado ao meio a fim de proporcionar o revestimento da cobaltoferrita com óxido de estrôncio. Esta interação pode ser de natureza química ou física e o meio de impregnação foi estudado e escolhido de modo que as interações SrO-solvente e CoFe₂O₄-solvente fossem facilmente substituídas por interações SrO-CoFe₂O₄. A finalidade da síntese é produzir um novo material capaz de agregar propriedades magnéticas de ferritas como a cobaltoferrita (KHARISOV; DIAS; KHARISSOVA, 2014) às propriedades catalíticas de um óxido básico como o óxido de estrôncio (DE CARVALHO et al., 2013).

A curva TG do catalisador SrO/CoFe₂O₄ na proporção 5:1, apresentada na Figura 19, mostra uma ausência de perda de massa devido à água adsorvida na faixa de temperatura até 140 °C porem, apresenta intensa perda de massa de cerca de 21,2% devido a decomposição de Sr(OH)₂.H₂O a SrO na faixa de temperatura de 351 a 412 °C. A conversão do óxido a hidróxido deu-se a partir da reação do óxido de estrôncio impregnado na cobaltoferrita (o catalisador) com a umidade do ar durante o período de armazenagem, iniciando-se ainda na fase de resfriamento da mufla após calcinação. Nenhum evento térmico pode ser atribuído à modificação do suporte, visto que este é termicamente estável na faixa de temperatura de 30 a

1000°C como mostra a Figura 13. Transformações físicas como a adsorção de umidade também são descartadas considerando que suas partículas encontram-se completamente encobertas por óxido de estrôncio.

Figura 19 – Análise termogravimétrica do SrO/CoFe₂O₄ impregnado em meio cetônico na proporção 5:1.



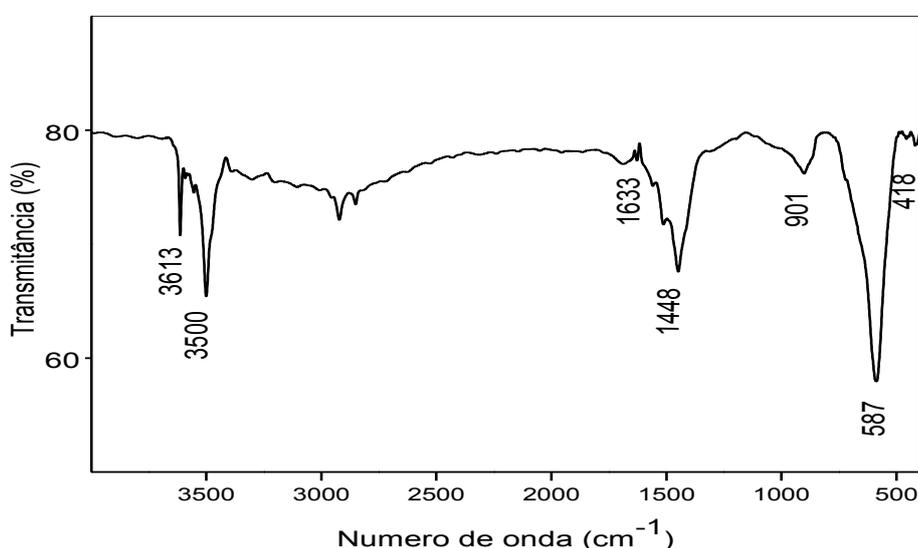
O catalisador sólido magnético SrO/CoFe₂O₄ foi investigado por difração de raios – X (Figura 29a) e os picos principais indicativos da presença das fases foram assinalados. Como pode ser observado, o catalisador não apresenta apenas o SrO (JCPDS 27-1304) e CoFe₂O₄ (JCPDS 22-1086) como esperado, há também a presença de Sr(OH)₂ (JCPDS 74-1830) e SrCO₃ (JCPDS 5-418). A presença do carbonato após a decomposição térmica de óxidos de estrôncio, em altas temperaturas tem sido observada, provavelmente devido a reação com CO₂ atmosférico (DIAS et al., 2012). O tamanho médio dos cristalitos do catalisador, calculado a partir de dados de DRX da Figura 29 utilizando a fórmula de Scherrer, foi de 88,5 nanômetros.

O espectro de infravermelho do catalisador mostrado na Figura 20 apresentou bandas de absorção características de SrO observados em 587 e 418 cm⁻¹. Os estiramentos de ligação SrO encontram-se sobrepostas aos da cobaltoferrita. Os estiramentos em 3613, 3500 e a deformação 1633 cm⁻¹ são típicas de grupamentos O–H e identificam a presença de hidróxido

de estrôncio na amostra de catalisador. Uma banda forte em 1448 cm^{-1} e uma banda média em 901 cm^{-1} caracterizam ligações carbonila de carbonato de estrôncio.

Quando comparamos as bandas de absorção da cobaltoferrita (Figura 15) às do catalisador (Figura 20), observa-se um pequeno deslocamento provocado pelo alongamento atribuído ao aumento de polaridade das ligações metal-oxigênio (BORGHAIN et al., 2012; SENAPATI; BORGHAIN; PHUKAN, 2011b).

Figura 20 – Interferograma de infravermelho do SrO/CoFe₂O₄.

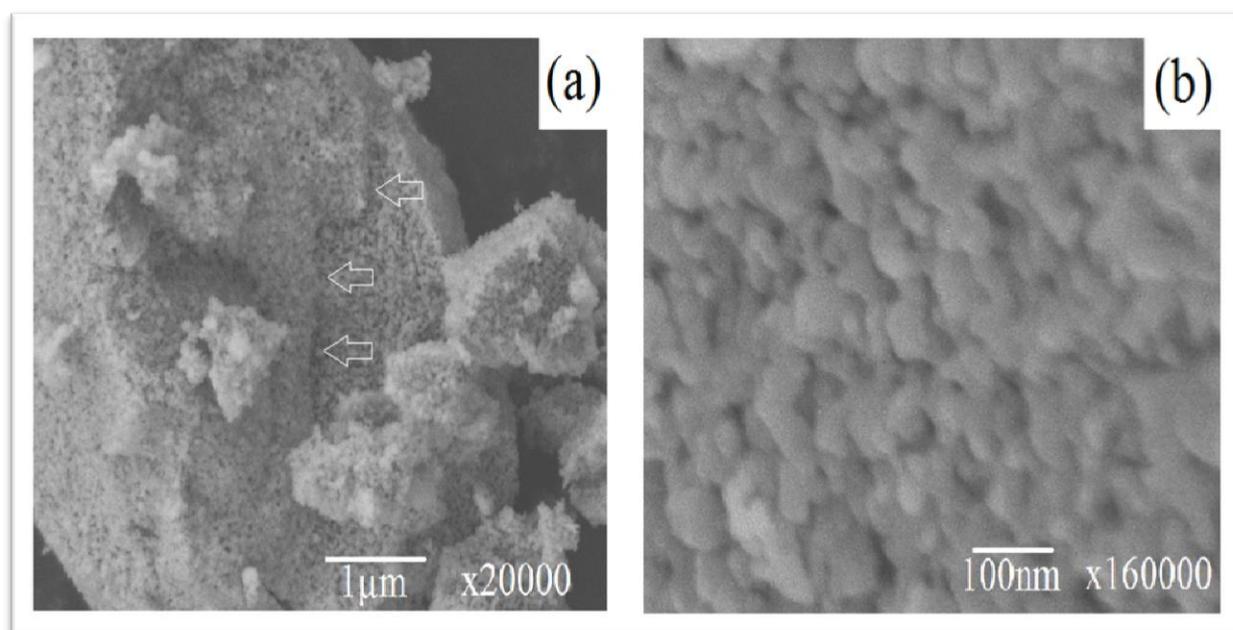


Em compostos do tipo R–OH, as ligações de hidrogênio são afetadas por solventes polares (presença de água, por exemplo) e pelas interações inter- e intramoleculares provocando alargamento da banda de absorção (SCHMALL, 2011; SILVERSTEIN, 2010), o que pode ser observado de modo atenuado no espectro da Figura 20. Os resultados de análise termogravimétrica (Figura 19), aliados aos dados de DRX (Figura 29), demonstram que a água proveniente da umidade do ar não se mantém adsorvida ao SrO na forma de água de hidratação, mas sim, reage para formar hidróxido de estrôncio conforme Equação V.

A microscopia eletrônica de varredura do catalisador (Figura 21) mostra que este é formado por partículas relativamente grandes de aspecto poroso. O tamanho das partículas do

catalisador está diretamente relacionado ao tamanho das partículas do suporte (cobaltoferrita); é possível observar sinais da junção de lâminas de cobaltoferrita nas partículas do catalisador, como destacado na Figura 21a. O aspecto aparentemente poroso do catalisador deve-se a presença de pequenas partículas de óxido de estrôncio aderidas a superfície do suporte. Na verdade, trata-se de uma estrutura rugosa composta por pequenas partículas esféricas do óxido impregnadas a superfície lisa da cobaltoferrita. Uma imagem mais ampliada (Figura 21b) nos permite confirmar a completa cobertura do suporte com partículas de formato esférico de óxido de estrôncio. Quando comparamos a imagem da superfície do suporte (Figura 16b) a imagem da superfície do catalisador (Figura 21b), percebemos uma grande diferença que pode ser atribuída a impregnação de óxido de estrôncio a cobaltoferrita.

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador utilizado no primeiro ciclo de transesterificação.

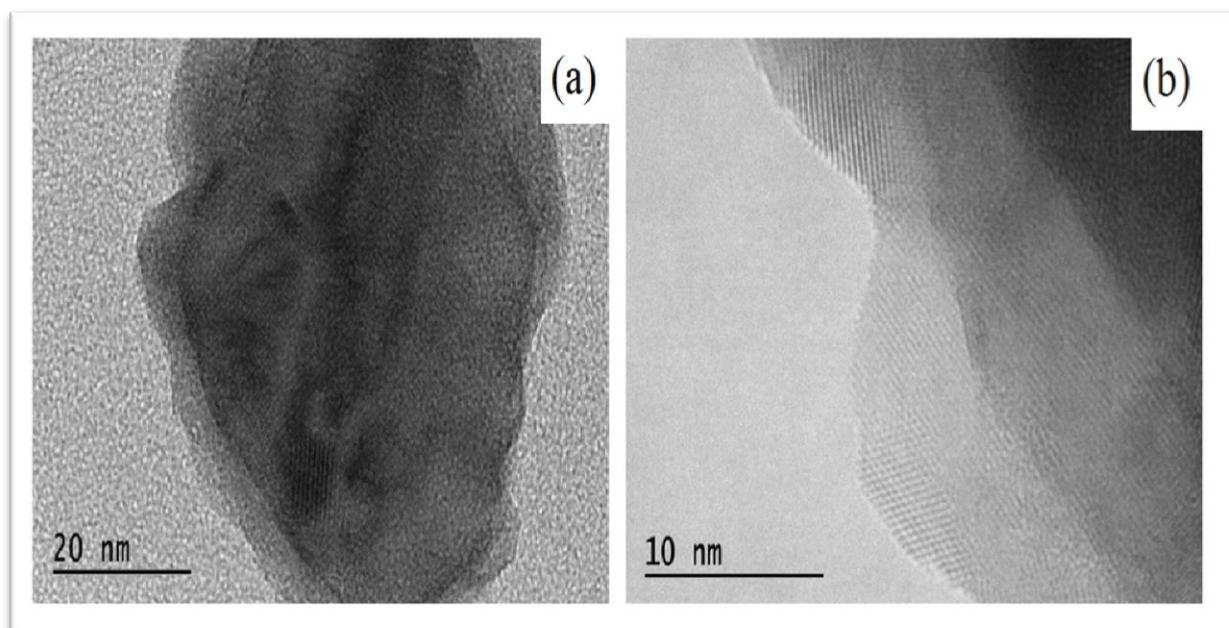


O catalisador $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, em análise por BET, apresentou área superficial de $4,36 \text{ m}^2/\text{g}$ com volume de poros de $1,54 \text{ cm}^3/\text{g}$. A redução de volume de poro observada para o catalisador quando comparada ao volume de poro do suporte magnético deve-se a ocupação destes por partículas de óxido de estrôncio o que, por consequência, levou a redução da área

superficial do catalisador em relação ao suporte. Esta observação esta de acordo com os dados de microscopia eletrônica de varredura (Figura 21a e b) que mostra a impregnação de SrO por toda superfície do CoFe_2O_4 . Com a impregnação de óxido de estrôncio sobre o suporte, a superfície interna dos poros foi ocupada, reduzindo seu volume de poros e contribuindo para redução da área superficial do catalisador.

A análise das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 22) nos permite identificar de forma muito clara a formação de estrutura de CoFe_2O_4 revestida com SrO. Na Figura 22a pode-se observar uma partícula de cobaltoferrita encoberta por óxido de estrôncio. É possível também observar o que seria uma impregnação de camada de óxido de estrôncio sobre outra já impregnada (Figura 22b). A delimitação entre óxido de estrôncio e cobaltoferrita é bem marcante e não se confunde com a sobreposição de partículas como pode ser observado para o CoFe_2O_4 puro (Figura 17b).

Figura 22 – Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador utilizado no primeiro ciclo de transesterificação.



5.4. ATIVIDADE CATALÍTICA

5.4.1. Estudo das variáveis de síntese do catalisador sobre o rendimento da reação de transesterificação

O meio utilizado para impregnação do óxido ao suporte exerce considerável influência sobre as propriedades físico-químicas. Em meio aquoso, parte do óxido solubiliza e apenas uma pequena quantidade adere ao suporte havendo ainda a formação de hidróxido necessitando que o catalisador seja calcinado a 500 °C por 3h antes do teste de atividade a fim de converter todo o $\text{Sr}(\text{OH})_2$ em SrO novamente. Metanol e etanol reagem formando compostos de estrôncio (metóxido e etóxido, respectivamente) solúveis que também alteram a proporção de síntese do catalisador enquanto que em acetona o SrO é insolúvel e inerte (ABDULLAH, 2013) permitindo que todo o óxido de estrôncio impregne sobre a cobaltoferrita formando um catalisador com a proporção desejada. A Tabela 3 mostra o desempenho do catalisador nos dois primeiros ciclos de utilização.

Tabela 3 – Efeito do meio de impregnação sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu.

Meio de impregnação	1º ciclo (%)*	2º ciclo (%)*
Água	56 ±2,5	51 ±2,0
Metanol	97 ±0,9	44 ±2,8
Etanol	74 ±1,5	51 ±2,0
Acetona	96 ±0,9	77 ±1,5

* Temperatura de 60°C, porcentagem em massa de catalisador 4%, proporção molar metanol/óleo 15:1 e tempo de reação de 3h.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3, pode-se observar que o catalisador sintetizado em meio aquoso apresentou a mais baixa atividade catalítica. Este é um indicio que apenas uma pequena quantidade de óxido aderiu ao suporte enquanto que maior parte manteve-se dissolvida no meio de impregnação. Analisando os resultados para rendimento obtidos no segundo ciclo reacional (Tabela 3), pode-se inferir também que a água permite que a parte do

óxido que impregnou, manteve-se firmemente aderido ao suporte minimizando as perdas de óxido de estrôncio por lixiviação e, conseqüentemente, minimizando a redução de atividade catalítica. Embora o óxido de estrôncio seja insolúvel em metanol e etanol (DE CARVALHO et al., 2013), a reação química entre o óxido e estes líquidos promove a formação de metóxido (ou etóxido) solúveis durante o processo de impregnação e também na reação de transesterificação (ABDULLAH, 2013). O aspecto turvo da mistura após reação e a dificuldade de separar por imantação, decantação ou centrifugação indicam que grande parte do óxido presente no catalisador solubilizou e isto justifica a redução brusca de atividade catalítica do SrO/CoFe₂O₄ no segundo ciclo de utilização. O valor elevado de rendimento do catalisador impregnado em metanol deve-se ao fato de este ser também reagente do processo de transesterificação. A acetona mostrou ser o melhor meio de impregnação para o processo de síntese do catalisador visto que, este apresentou rendimento de 96% no primeiro ciclo e o mais alto rendimento para transesterificação no segundo ciclo. A redução de atividade catalítica observada no segundo ciclo deve-se ao envelhecimento do catalisador, que por contato com o ar no período de armazenamento, forma hidróxido de estrôncio, composto parcialmente solúvel em glicerol (ZHANG; WU, 2015), que se perde por lixiviação entre o primeiro e segundo ciclos de reação.

Uma vez definido o melhor meio de impregnação, o catalisador foi sintetizado em quatro diferentes proporções SrO/CoFe₂O₄ e sua ação catalítica avaliada a fim de definir a melhor composição. A Tabela 4 ilustra o desempenho catalítico do SrO/CoFe₂O₄ na transesterificação do óleo de babaçu nas mesmas condições de temperatura, porcentagem de catalisador, proporção molar metanol/óleo e tempo de reação.

O aumento da quantidade de SrO impregnado melhorou o rendimento da reação até o limite de 5:1. Na proporção molar 1:1 observa-se uma quantidade em massa de cobaltoferrita maior que a de óxido de estrôncio; com isso, supõe-se que parte da superfície da ferrita (área superficial inativa) tenha permanecido livre de óxido de estrôncio diminuindo a interação entre reagentes e catalisador. Aumentando a proporção óxido/ferrita aumenta a cobertura superficial impregnada ao suporte magnético até seu completo revestimento permitindo uma maior interação do óxido com os reagentes e proporcionando um aumento de rendimento da reação de transesterificação.

Tabela 4 – Efeito da proporção SrO:CoFe₂O₄ sobre o rendimento da reação de transesterificação do óleo de babaçu.

Catalisador	Proporção SrO:CoFe₂O₄	Rendimento* (%)
SCF11	1:1	12 ±2,6
SCF31	3:1	78 ±1,5
SCF41	4:1	93 ±1,2
SCF51	5:1	96 ±0,9

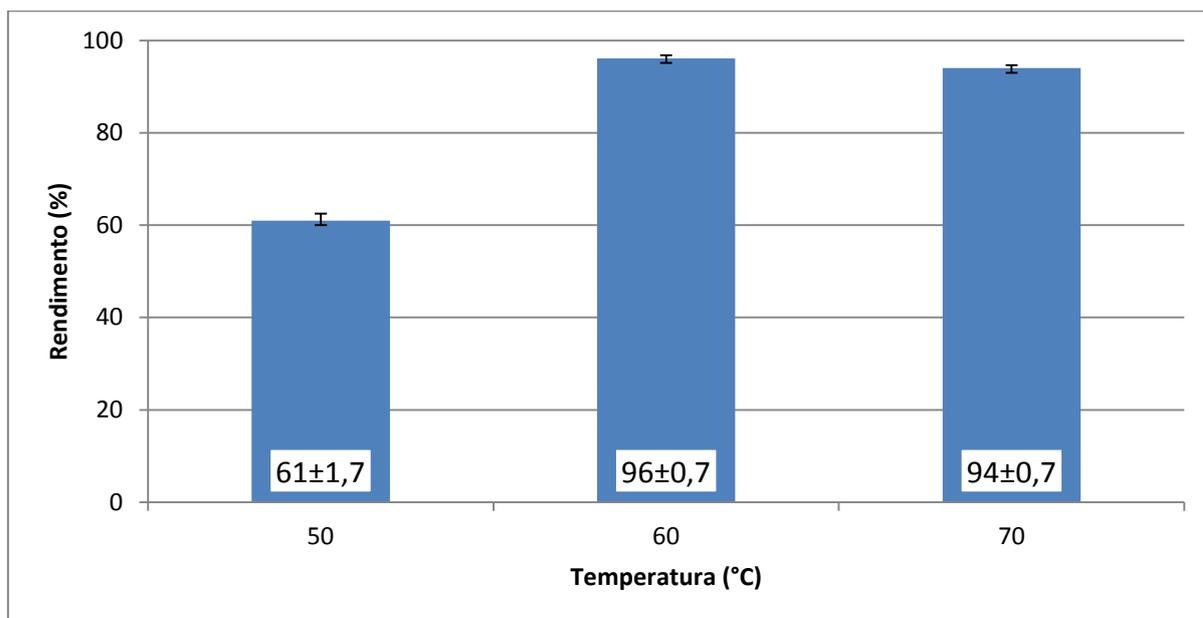
* Temperatura de 60°C, porcentagem em massa de catalisador 4%, proporção molar metanol/óleo 15:1 e tempo de reação de 3h.

5.4.2. Estudo das condições de transesterificação sobre o rendimento da reação

Para investigar a influencia da temperatura sobre o rendimento da reação de transesterificação, a reação foi testada a 50, 60 e 70 °C. Espera-se que o aumento da temperatura aumente a velocidade de reação por conta do seu efeito sobre a cinética de reação acelerando os processos de quebra de ligações e elevando o grau de agitação das moléculas e íons (CALLISTER, 2000; SCHMALL, 2011). A temperatura de reação também pode influenciar diretamente a taxa de reação e o rendimento em biodiesel provocando seu aumento até determinada temperatura. Liu et al., (2007) observaram que, para reações de metanólise catalisadas por SrO, a taxa de reação é inibida a temperaturas acima de 65 °C devido a formação de bolhas de metanol que criam uma interface trifásica envolvendo reagentes e catalisador. Como mostra a Figura 23, o rendimento em ésteres metílicos a 55 °C foi de 61% após três horas de reação, utilizando 4% em massa de catalisador e uma proporção metanol-óleo de 15:1. O melhor rendimento foi observado a 60 °C quando o valor atingiu 96%. A partir desta temperatura, percebe-se uma redução de rendimento provocada pela formação de bolhas de vapor de metanol e perda do mesmo por vaporização (o ponto de ebulição do metanol é de 64,7 °C) ou mesmo por decomposição térmica do triglicerídio. Concluí-se que a temperatura de 60 °C é a melhor temperatura de reação. De acordo com os resultados mostrados na Figura 23, a temperatura de 60 °C foi a que apresentou o melhor rendimento reacional. Embora os resultados obtidos a temperatura de 70 °C tenham se apresentado dentro de mesma faixa de desvio padrão dos resultados obtidos a temperatura de 60 °C, esta foi

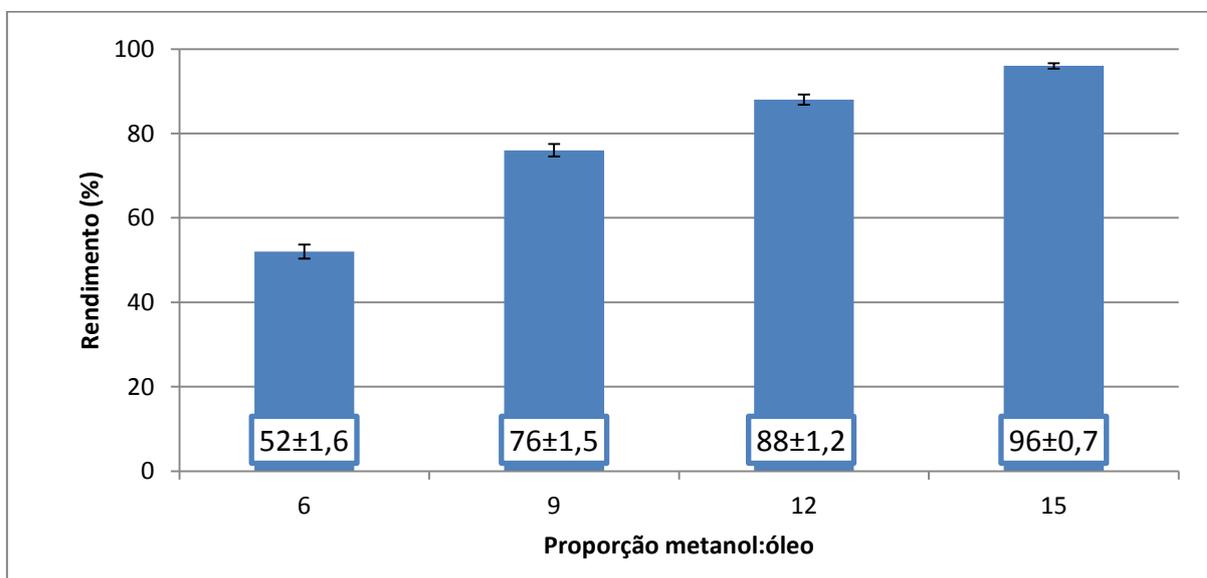
considerada inadequada, para fins práticos, por mostrar-se mais dispendiosa em termos energéticos e encarecer o processo de transesterificação.

Figura 23 – Influência da temperatura de reação sobre o rendimento em biodiesel.



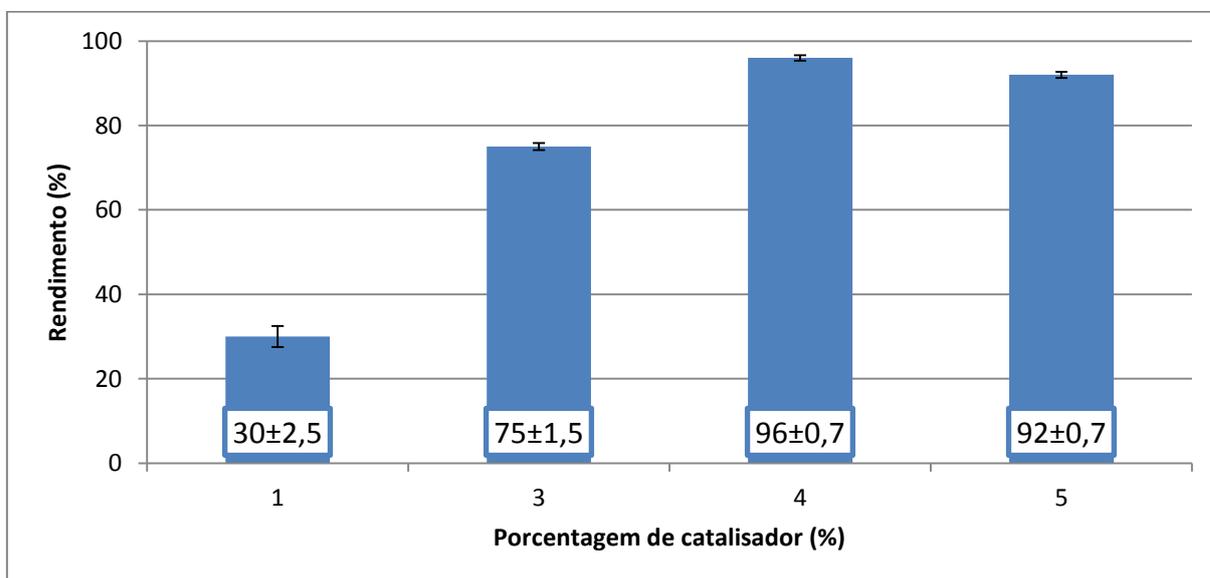
O efeito da proporção molar metanol:óleo no rendimento da reação de transesterificação é mostrado na Figura 24. Como se sabe a reação de transesterificação é uma reação reversível; por esta razão, um excesso de metanol é necessário para deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação do biodiesel (LIU et al., 2016). A melhor proporção metanol:óleo para reação foi de 15:1 e levou ao rendimento de 96% a temperatura de 60 °C com uso de 4% em massa de catalisador reagindo por três horas. Proporções superiores a 15:1 além de representarem desperdício muito grande de reagente, dificultam a separação das fases. LIU et al., 2016 observou a redução de rendimento de reações com uso de proporções maiores devido a diminuição relativa da concentração do catalisador.

Figura 24 – Influencia da proporção metanol:óleo sobre o rendimento em biodiesel.



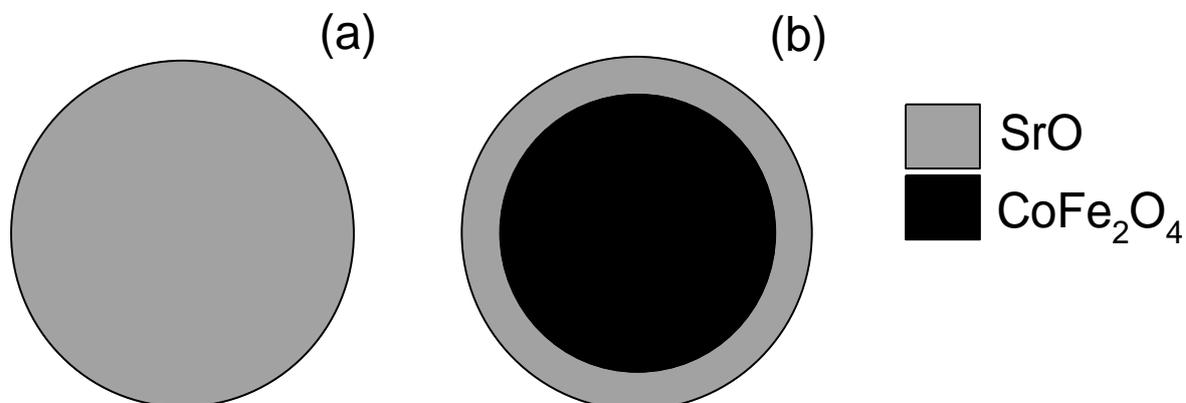
A porcentagem de catalisador é outro fator que impacta diretamente no rendimento da reação. O efeito da porcentagem de catalisador no rendimento da reação foi avaliado considerando os valores 1, 3, 4 e 5% em massa com relação a massa de óleo de babaçu utilizado (Figura 25). O rendimento da reação aumentou com o aumento da porcentagem de catalisador alcançando 96% com o uso de 4% de catalisador a 65 °C, proporção molar metanol:óleo 15:1 e tempo de reação de 3 horas. Uma observação importante a cerca do uso deste catalisador encontra-se no fato de que sua massa corresponde a massa de suporte (CoFe_2O_4) somada a de agente ativo (SrO) para reação de transesterificação; em termos proporcionais, a utilização de 4% (em massa) de catalisador corresponde ao uso de apenas 1.2% de óxido de estrôncio, o que representa uma economia de 40% em massa quando comparado ao uso de SrO puro e com desempenho semelhante. Esta é uma importante vantagem do catalisador para fins de aplicação comercial e em larga escala.

Figura 25 – Influencia da porcentagem de catalisador sobre o rendimento em biodiesel.



Ao utilizarmos óxido de estrôncio puro como catalisador heterogêneo, admitimos que cada pequena partícula seja integralmente composta do mesmo material desde seu núcleo, inacessível aos reagentes, até sua superfície. Ao suportarmos o SrO em um núcleo magnético criamos uma partícula com a mesma área superficial disponível aos reagentes, utilizando bem menos catalisador uma vez que seus núcleos foram ocupados por outro material. A Figura 26 apresenta de forma ilustrativa as diferenças entre o catalisador utilizado puro ou suportado, demonstrando que, para partículas esféricas de mesmo tamanho, uma menor quantidade de SrO é empregada em sua formação.

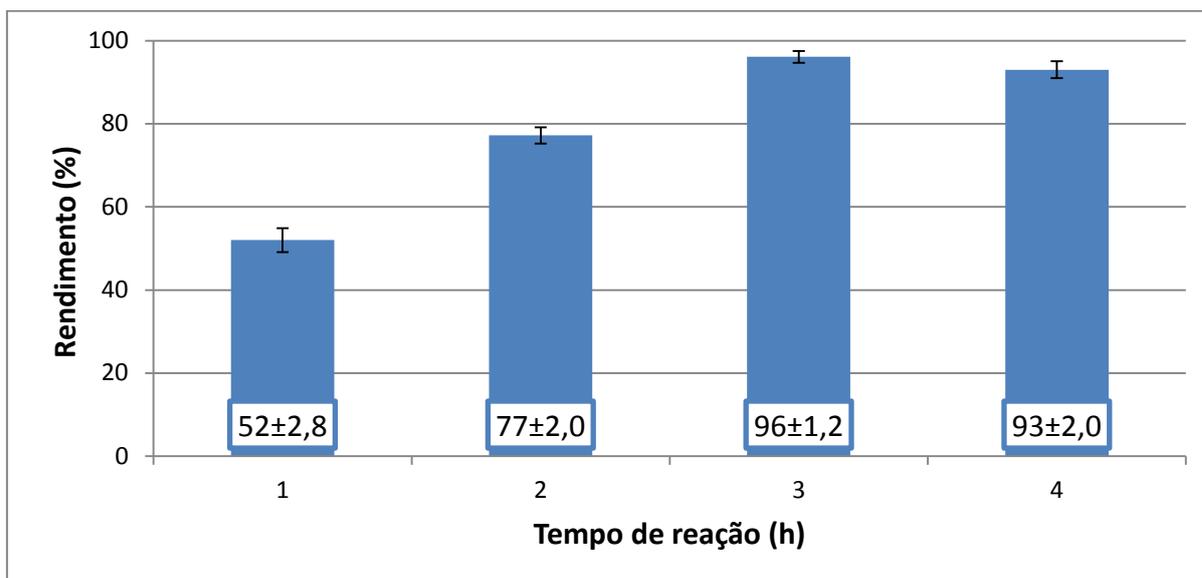
Figura 26 – Representação ilustrativa de partículas de catalisador compostas por (a) SrO puro e (b) suportado em cobaltoferrita.



O óleo de babaçu contém pequenas quantidades de água e ácidos graxos livres (ATADASHI et al., 2012; FREIRE et al., 2012; SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Para quantidades maiores de catalisador, sua elevada basicidade acaba levando a reação com os ácidos graxos livres com formação de sabão (sais de ácidos graxos) ou reação com a água que, por hidrólise, pode levar a formação de mais ácido graxo, o que provoca a redução do rendimento da reação e a formação de uma fase pastosa que dificulta o processo de limpeza do catalisador e do biodiesel produzido.

A influência do tempo de reação foi investigada na faixa de 1 a 4 horas (Figura 27). O rendimento da reação alcançou seu máximo em três horas de reação (96%) e diminuiu com o prolongamento do tempo. A possível explicação desta redução está na relação do tempo com a reversibilidade da reação ou com a ocorrência de reações paralelas (esterificação, por exemplo) após a reação atingir seu máximo e rendimento (atingir o equilíbrio) (MOOTABADI et al., 2010).

Figura 27 - Influência do tempo de reação sobre o rendimento em biodiesel.



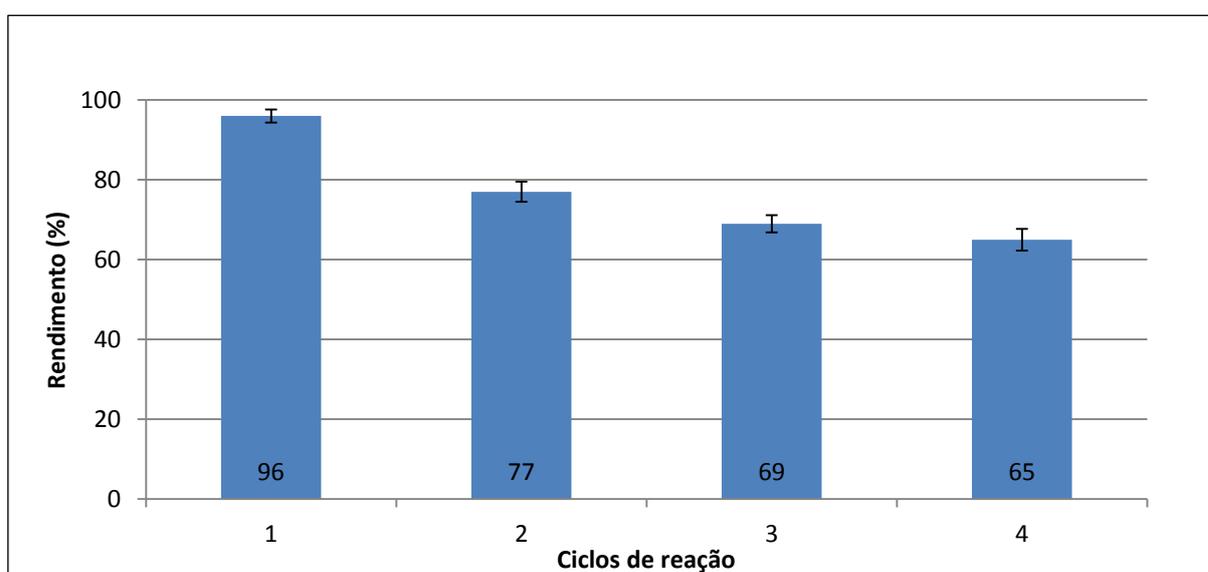
5.4.3. Reação de transesterificação

As condições ótimas para utilização do catalisador a fim de obter os melhores rendimentos de conversão do óleo de babaçu a biodiesel são: síntese do catalisador em meio cetônico na proporção molar SrO: CoFe₂O₄ de 5:1 e utilização em reação de transesterificação na proporção molar metanol: óleo de 15:1; massa de catalisador de 4 % em relação ao óleo à temperatura de 60 °C durante 3 horas de reação.

A atividade catalítica do SrO/CoFe₂O₄ impregnado em meio cetônico na proporção 5:1 em reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol por quatro ciclos reacionais é mostrada na Figura 28. Observa-se que o catalisador é muito ativo e os resultados obtidos após quatro ciclos consecutivos de utilização foram satisfatórios utilizando as mesmas condições de reação. Após a série de quatro reações, as porcentagens de conversão de ésteres metílicos encontradas foram de 96, 77, 69 e 65%, demonstrando rendimento superior a 60% após quatro ciclos de reação. A justificativa para redução de atividade catalítica observada no segundo ciclo esta relacionada a lixiviação do óxido de estrôncio devido a dois prováveis fatores:

- I. Pelo contato com a umidade do ar, parte do óxido de estrôncio reage formando hidróxido de estrôncio na superfície do catalisador; e este hidróxido é cerca de 17 vezes mais solúvel em metanol que o óxido de estrôncio (DE MOURA et al., 2010; JIAO et al., 2013; REGALBUTO, 2007). Como consequência, parte do $\text{Sr}(\text{OH})_2$ impregnado sobre a cobaltoferrita acaba dissolvendo-se no metanol durante a reação de transesterificação e permanece dissolvida no glicerol formado após o término. A formação de hidróxido de estrôncio foi comprovada através de análises de Difração de raios-X, Termogravimetria e Espectroscopia de absorção de infravermelho, conforme discussão anterior.
- II. Parte do óxido pode ter impregnado sobre o próprio óxido formando camadas menos aderidas ao suporte e a cada reutilização parte deste reagiu com o metanol formando $\text{Sr}(\text{OCH}_3)_2$ e se dispersou no meio reacional alterando a composição proporcional de síntese do catalisador fazendo com que o rendimento da reação diminuísse nos ciclos subsequentes. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador (Figura 22b) demonstra a formação de camadas sobrepostas de compostos de estrôncio sobre a cobaltoferrita.

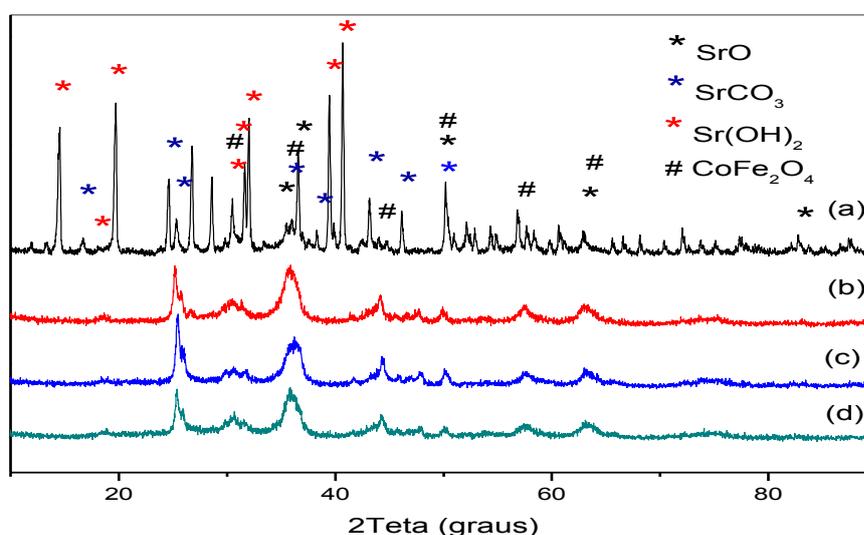
Figura 28 – Rendimento da reação de transesterificação utilizando catalisador $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ por quatro ciclos.



Comparando os resultados de DRX do catalisador do primeiro ciclo (Figura 29a) com o segundo, terceiro e quarto ciclos (Figura 29b, 29c e 29d) pode-se observar que os picos característicos de hidróxido de estrôncio desaparecem, provavelmente devido a calcinação feita a 500 °C após cada ciclo de reutilização do catalisador, visto que o programa de calcinação aplicado a reativação do catalisador durante as reutilizações é suficiente para decompor todo o hidróxido presente antes de cada novo ciclo, de modo que pode-se considerar o desempenho do catalisador a partir do segundo ciclo livre da interferência de hidróxido.

Este resultado evidencia a necessidade de utilização do catalisador SrO/CoFe₂O₄ logo após sua calcinação, para evitar a formação do Sr(OH)₂, devido à alta capacidade higroscópica do SrO (DIAS et al., 2012). Quando se compara a intensidade dos picos atribuídos ao SrO presentes no DRX do catalisador usado no primeiro ciclo (Figura 29a) com aqueles do segundo, terceiro e quarto ciclo (Figura 29b, 29c e 29d) respectivamente, observa-se que ocorreu um aumento na intensidade dos picos do SrO, o que já era esperado, pois o catalisador no primeiro ciclo apresentou 21% de Sr(OH)₂ (Figura 19), conforme dados termogravimétricos, e após sua calcinação este foi decomposto a SrO.

Figura 29 – Difratoograma do SrO/CoFe₂O₄ empregado no (a) primeiro, (b) segundo, (c) terceiro e (d) quarto ciclo de reação de transesterificação.

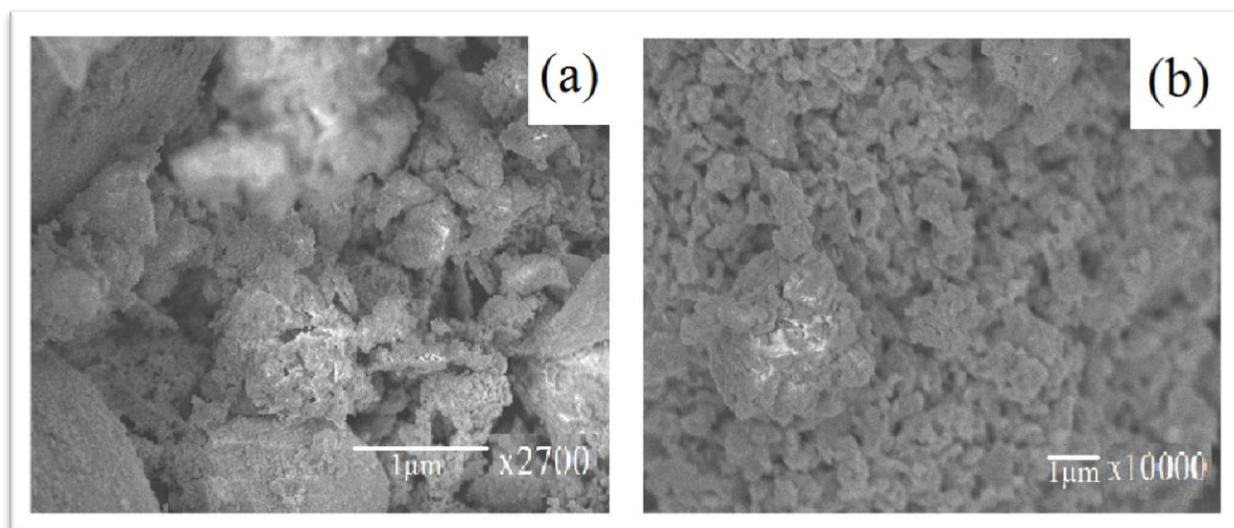


O aumento da intensidade dos picos característicos do SrO pode ser atribuído ao aumento da quantidade estequiométrica do SrO impregnado na CoFe_2O_4 que se formou a partir da decomposição do hidróxido de estrôncio.

Ainda analisando os resultados de DRX mostrados na Figura 29, pode-se observar que não ocorreu nenhum efeito significativo de aumento de cristalinidade do catalisador usado no segundo, terceiro e quarto ciclos de reutilização, pois não se observa mudança significativa na intensidade dos picos em nenhuma das fases presentes nos difratogramas mesmo tendo sido calcinado por 3 vezes a 500 °C. Após quatro ciclos de reutilização ainda pode-se observar o aspecto rugoso da estrutura superficial do catalisador (Figuras 30a e b).

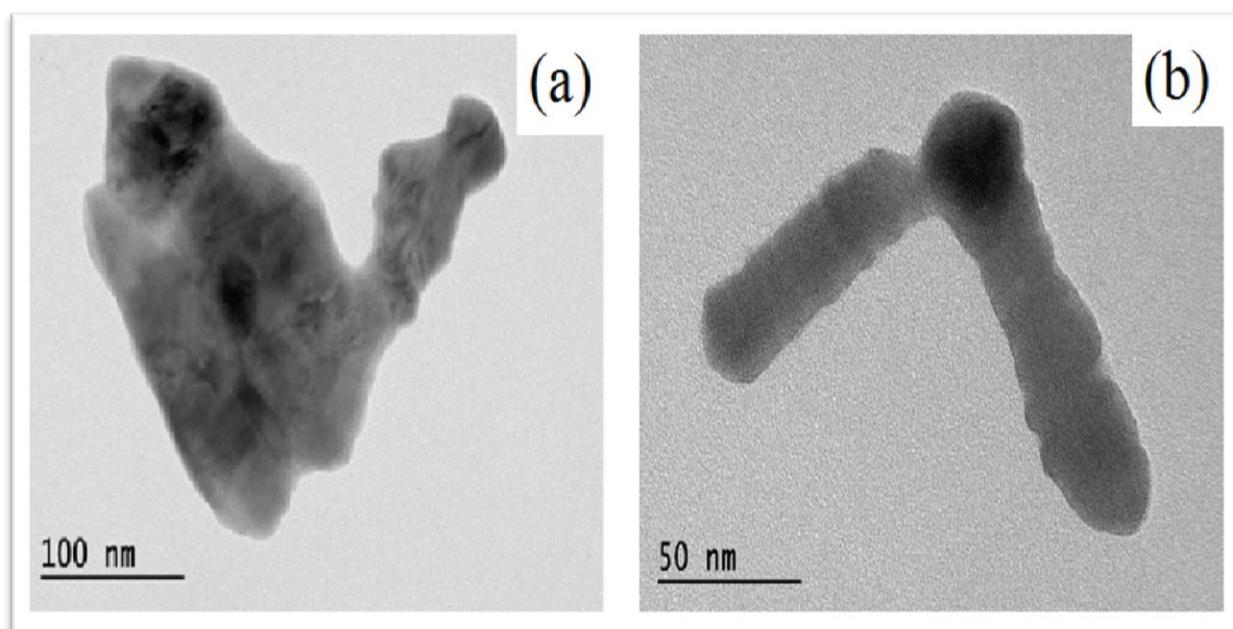
As imagens de microscopia eletrônica de transmissão apresentadas na Figura 31 mostram as partículas do catalisador após terceiro ciclo de reutilização onde pode-se observar que este possui vários núcleos de cobaltoferrita correspondentes as partículas menores que aglomeraram-se. Esta aglomeração de partículas foi provocada pela aquecimento aplicado ao catalisador após cada ciclo reacional a fim de promover a remoção de impurezas dos sítios ativos e esta diretamente associada a redução da atividade catalítica ao longo das reutilizações em razão da diminuição da área superficial.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do catalisador após quatro ciclos de reação de transesterificação.



De acordo com dados obtidos a partir de análise por BET, após quatro ciclos de reutilização do catalisador em reação de transesterificação, a área superficial específica e o volume de poros do catalisador aumentou para $8,40 \text{ m}^2/\text{g}$ e $3,38 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Este é um indicio de que parte do óxido impregnado sobre o suporte foi lixiviado ao longo dos ciclos desobstruindo os poros da cobaltoferrita e, conseqüentemente, aumentando a área superficial do material.

Figura 31 – Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador após quatro ciclos de reação de transesterificação.



Mesmo no quarto ciclo de reutilização do catalisador (Figura 29d), ainda pode-se observar a presença de SrCO_3 , sugerindo que o mesmo está impregnado na superfície da CoFe_2O_4 ; porém, trabalhos anteriores mostraram que o carbonato não possui atividade catalítica para reação de transesterificação de óleos vegetais (DE CARVALHO et al., 2013), ou seja, sua presença no meio reacional não interfere nos rendimentos da reação.

A partir do segundo ciclo de utilização, a redução da atividade catalítica pode ser atribuída ao efeito de sinterização provocado por sucessivas calcinações, que causa a aglomeração de partículas do catalisador diminuindo sua área superficial e, com isso, sua

atividade catalítica. Esta afirmação é reforçada pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 31).

5.4.4. Reutilização do catalisador

A estabilidade térmica tanto do CoFe_2O_4 quanto do SrO permitem que o catalisador resista as condições de temperatura da reação de transesterificação e as condições de calcinação para reativação do mesmo antes de cada novo ciclo, sem sofrer qualquer modificação composicional conforme observação feita a partir dos dados de DRX da Figura 29; tal estabilidade garante que as propriedades magnéticas do catalisador mantenham-se estáveis e possam ser utilizadas para sua recuperação e reutilização por vários ciclos com a mesma simplicidade e eficiência da primeira utilização. Os dados de DRX do catalisador (Figura 29) quando utilizado em reações de transesterificação por diversos ciclos, demonstram não haver formação de novas fases e, portanto, não haver reação química entre SrO e CoFe_2O_4 na faixa de temperatura que vai da temperatura ambiente a temperatura de calcinação aplicada a reativação do catalisador.

Outra observação importante relacionada a estabilidade do catalisador refere-se a sua inatividade em reações químicas com os produtos da reação de transesterificação ou com os reagentes utilizados no processo de limpeza para reutilização; isso permite que o catalisador mantenha sua atividade catalítica ao longo das reutilizações.

Apesar da metodologia de limpeza e reativação do catalisador ter apresentado o efeito inoportuno da aglomeração das partículas do catalisador, com consequência direta sobre o rendimento da reação de transesterificação, esta se mostrou necessária e de suma importância visto que, a presença de resquícios de reagentes ou de produtos provenientes de ciclos de reação anteriores interfere no desempenho do catalisador quando aplicado a ciclos subsequentes, reduzindo de forma contumaz o rendimento da reação. A ocupação dos sítios ativos da superfície do catalisador por resíduos de reações anteriores, em especial o glicerol (VIOLA et al., 2012), é tido como principal fator de envenenamento de catalisadores sólidos heterogêneos aplicados às reações de transesterificação. Em se tratando de catalisadores a base de óxido de estrôncio, Chen et al., (2012) descreveram que a perda de atividade catalítica pode ser atribuída a formação de sabão, a partir da reação deste com ácidos graxos livres presentes no óleo. No primeiro ciclo, a quantidade de sabão formado não é suficiente para encobrir todos os sítios ativos, no entanto, já no segundo ciclo, o sabão formado pode encobrir

Resultados e discussão

completamente os sítios ativos remanescentes resultando na completa perda de atividade catalítica. Os testes de reutilização do catalisador pela simples lavagem com metanol após cada ciclo de reação mostrou rendimentos inferiores a 39,5% já no segundo ciclo, chegando a atingir rendimento de 3,4% no quarto ciclo. O método de reativação do catalisador promove a remoção de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos da superfície do catalisador permitindo que esta se mantenha acessível aos reagentes nos ciclos de reação seguintes.

6. CONCLUSÕES

O método de síntese do CoFe_2O_4 por co-precipitação mostrou-se simples, eficiente e de baixo custo. As partículas sintetizadas apresentam as dimensões nanométricas apropriadas aos propósitos da pesquisa. A cobaltoferrita recém-sintetizada apresentou baixa cristalinidade demonstrada através de dados de análise por DRX. A baixa cristalinidade está relacionada a presença de interfaces sólido-vapor decorrentes da síntese, que pode ser corrigida através da calcinação da ferrita a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Em contrapartida, um efeito de aglomeração de partículas pode ser observado por motivo do processo de sinterização. As imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstram a disposição de placas sobrepostas que se mantem firmes mesmo após impregnação de SrO.

A impregnação de óxido de estrôncio sobre a cobaltoferrita e sua atividade catalítica mostrou sofrer influencia direta do meio de impregnação e da proporção $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Dentre os meios de impregnação testados, a acetona foi a que mostrou maior adequação enquanto que a amostra de catalisador sintetizada na proporção $\text{SrO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 5:1 foi a que apresentou melhor rendimento em reação de transesterificação ao longo dos vários ciclos de reação.

O óxido de estrôncio forma com a cobaltoferrita uma estrutura do tipo revestimento, evidenciada através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão em que o CoFe_2O_4 ocupa a posição de núcleo sendo encoberto por SrO.

O óxido de estrôncio é um óxido muito reativo e a temperatura ambiente, reage com a água presente no ar formando hidróxido de estrôncio, um composto cerca de 17 vezes mais solúvel em metanol que o óxido 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 provocando a redução de atividade catalítica nos ciclos subsequentes de utilização em reações de transesterificação.

Pesquisas mais detalhadas são necessárias a fim de minimizar o processo de envelhecimento do catalisador e aumentar seu tempo de estocagem.

As condições de reação foram estudadas de modo a aperfeiçoar o processo de transesterificação. Foram estudadas a temperatura de reação, a proporção metanol/óleo, a porcentagem de catalisador e o tempo de reação. Após análise dos resultados, constatou-se

que o melhor rendimento (96%) foi observado a temperatura de 60 °C, utilizando uma proporção metanol/óleo de 15:1, 4% de catalisador e tempo de reação de 3 horas.

A recuperação do catalisador consiste na simples exposição do sistema reacional a um campo magnético externo produzido por um ímã permanente de Neodímio e sua reativação resume-se na lavagem do catalisador com acetona e com clorofórmio, seguida de calcinação a 500 °C por 3 horas. A partir do segundo ciclo de reutilização, apenas uma pequena redução de atividade catalítica foi observada entre os ciclos de reação demonstrando estabilidade do catalisador e a eficiência do método de reativação de mesmo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL ALEEM ALI ALI EL-REMAILY, M.; HAMAD, H. A. Synthesis and characterization of highly stable superparamagnetic CoFe_2O_4 nanoparticles as a catalyst for novel synthesis of thiazolo[4,5-b]quinolin-9-one derivatives in aqueous medium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 404-405, p. 148–155, 2015.

ABDULLAH, A. Z. Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts for Biodiesel Production from Palm Oil: Elucidation of Process Behaviors and Modeling Using Response Surface Methodology. **Iran Journal Chemical and Chemical Engineering**, n. April 2016, 2013.

AHMAD, M. et al. Characterization of Sr-substituted W-type hexagonal ferrites synthesized by sol-gel autocombustion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 332, p. 137–145, 2013.

ALBUQUERQUE, A. S. et al. Nanostructured ferrites: Structural analysis and catalytic activity. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2225–2231, 2012.

ALIOFKHAZRAEI, M.; ROUHAGHDAM, A. S. **Fabrication of nanostructures by Plasma Eletrolysis**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2010.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, n. 1, p. 1–8, 2013.

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 3456–3470, 2012.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

- BAJAJ, A. et al. Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 62, n. 1, p. 9–14, 2010.
- BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, 2010.
- BARALIYA, J. D.; JOSHI, H. H. Spectroscopy investigation of nanometric cobalt ferrite synthesized by different techniques. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 75–80, 2014.
- BHOL, B. Study of Structural and Electrical Transport Property of YBCO BaTiO₃-CoFe₂O₄ Superconductor. 2012.
- BORGOHAIN, C. et al. A facile synthesis of nanocrystalline CoFe₂O₄ embedded one-dimensional ZnO hetero-structure and its use in photocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363-364, p. 495–500, 2012.
- CABUIL, V. et al. Ionic magnetic fluid based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of hydrothermal treatment on the nanoparticle size. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 10, p. 1238–1241, 2011.
- CALLISTER, W. **Materials science and engineering: an introduction**. 5a. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC editora, 2000.
- CARRAZZA, L. R. **Manual tecnológico aproveitamento integral do fruto e da folha do Babaçu**. 2a edicao ed. brasilia, brasil: instituto sociedade, populacao e natureza, 2012.
- CHEN, C. et al. 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, n. 9, p. 4378–4399, 2011.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil using *Lemna perpusilla* Torrey ash as heterogeneous catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 55, p. 386–389, 2013.

- DAOU, T. J. et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4399–4404, 2006.
- 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, n. 4, p. 550–557, 2013.
- DE MOURA, C. V. R. et al. Heterogeneous catalysis of babassu oil monitored by thermogravimetric analysis. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 12, p. 6527–6532, 2010.
- DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. 1. ed. London, England: Springer Science e Business Media, 2008.
- DIAS, A. P. S. et al. Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry. **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 146–155, 2012.
- EL MAALAM, K. et al. Magnetic properties of tin ferrites nanostructures doped with transition metal. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 622, p. 761–764, 2015.
- FARAG, H. A.; EL-MAGHRABY, A.; TAHA, N. A. Optimization of factors affecting esterification of mixed oil with high percentage of free fatty acid. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 507–510, 2011.
- FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. 160, p. 357–365, 2015.
- FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oil. **Waste Management**, v. 26, p. 487–494, 2006.
- FREIRE, L. M. S. et al. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel**, v. 95, p. 126–130, 2012.
- GAIKWAD, R. S. et al. Cobalt Ferrite Nanocrystallites for Sustainable Hydrogen Production Application. **SAGE-Hindawi Access to Research International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, 2011.

- GENOVA, I. et al. Cobalt ferrite nanoparticles hosted in activated carbon from renewable sources as catalyst for methanol decomposition. **Catalysis Communications**, v. 55, p. 43–48, 2014.
- GHAHREMANZADEH, R. et al. Manganese ferrite nanoparticle catalyzed tandem and green synthesis of spirooxindoles. **RSC Adv.**, v. 4, n. 82, p. 43661–43670, 2014.
- GHERCA, D. et al. Eco-environmental synthesis and characterization of nanophase powders of Co, Mg, Mn and Ni ferrites. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART A, p. 9599–9607, 2014.
- GOMES, J. A. et al. ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 10, p. 1203–1206, 2011.
- GOYAL, A.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) nano ferrites. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 10, p. 4895–4908, 2014.
- HALIM, S. F. A.; HARUN KAMARUDDIN, A. Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 12, p. 1436–1439, 2008.
- HO, K.-C. et al. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Two-step Catalytic Conversion. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1302–1305, 2014.
- HOEKMAN, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.
- HOUSECROFT, C. E. **Inorganic chemistry**. 2th. ed. Edinburg Gate, England: Pearson education limited, 2005.
- HUANG, S. et al. Synthesis of magnetic CoFe₂O₄/g-C₃N₄ composite and its enhancement of photocatalytic ability under visible-light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 478, p. 71–80, 2015.
- JIAO, Y. et al. Kerosene cracking over supported monolithic Pt catalysts: Effects of SrO and BaO promoters. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 6, p. 1139–1147, 2013.

- JITPUTTI, J. et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 116, n. 1, p. 61–66, 2006.
- KAMALI, S. et al. Magnetization and stability study of a cobalt-ferrite-based ferrofluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 404, p. 143–147, 2016.
- KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 19, p. 7201–7210, 2010.
- KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. **Arabian Journal of Chemistry**, p. in Press, 2014.
- KOOTI, M.; AFSHARI, M. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes. **Scientia Iranica**, v. 19, n. 6, p. 1991–1995, 2012.
- KÖSEOĞLU, Y. et al. Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 38, n. 5, p. 3625–3634, 2012.
- KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil - an economic source for biodiesel: a review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 2901–2913, 2006.
- KURUVA, P. et al. Size Control and Magnetic Property Trends in Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized Using an Aqueous Chemical Route. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 50, n. 1, 2014.
- LA FUENTE, J.; GRAZU, V. **Nanobiotechnology: inorganic nanoparticles vs organic nanoparticles**. 4th. ed. Amsterdam, Netherlands: Book Aid international, 2012.
- LIAO, M.-Y. et al. Synthesis of magnetic hollow nanotubes based on the kirkendall effect for MR contrast agent and colorimetric hydrogen peroxide sensor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 7974, 2011.
- LIM, C. W.; LEE, I. S. Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions. **Nano Today**, v. 5, n. 5, p. 412–434, 2010.
- LIMA, A. C. et al. The effect of Sr^{2+} on the structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite. **Materials Letters**, v. 145, p. 56–58, 2015.

- LIMA, J.; SILVA, R.; SILVA, C. Biodiesel from babassu (*Orbignya* sp.) synthesized via ethanolic route. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600–603, 2007.
- LIU, S. T. et al. Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous MFe_2O_4 ($M = Mn, Co$) nanocomposites: Pathways and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p. 35–41, 2014.
- LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 7, p. 1107–1111, 2007.
- LIU, Y. et al. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $MgFe_2O_4@CaO$. **Fuel**, v. 164, p. 314–321, 2016.
- LOPEZ-ORTEGA, A. et al. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. **Physics Reports**, v. 553, p. 1–32, 2015.
- MATLOUBI MOGHADDAM, F.; TAVAKOLI, G.; REZVANI, H. R. Highly active recyclable heterogeneous nanonickel ferrite catalyst for cyanation of aryl and heteroaryl halides. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 28, n. 10, p. 750–755, 2014.
- MELO, R. S. et al. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109–115, 2015.
- MOHALLEM, D. N. S. et al. Study of Multifunctional Nanocomposites Formed by Cobalt Ferrite Dispersed in a Silica Matrix Prepared by Sol-Gel Process. **Nanocomposites - New Trends and Developments**, v. 1, p. 10, 2012.
- MOOTABADI, H. et al. Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1818–1825, 2010.
- MOUREEN, C. K. et al. Evolution of magnetic properties in the normal spinel solid solution $Mg_{1-x}Cu_xCr_2O_4$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 24, n. 4, p. 46003, 2012.
- OPUCHOVIC, O. et al. Sol-gel synthesis, characterization and application of selected sub-microsized lanthanide (Ce, Pr, Nd, Tb) ferrites. **Dyes and Pigments**, v. 118, p. 176–182, 2015.

PARDESHI, S. K.; PAWAR, R. Y. SrFe₂O₄ complex oxide an effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, n. 1-2, p. 35–43, 2011.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1191–1334, 2012.

REGALBUTO, J. **Catalyst preparation: science and engineering**. 1th. ed. London, England: Taylor e Francis Groups, 2007.

ROLDAN CUENYA, B.; BEHAFARID, F. Nanocatalysis: Size- and shape-dependent chemisorption and catalytic reactivity. **Surface Science Reports**, v. 70, n. 2, p. 135–187, 2015.

SANKARANARAYANAN, T. M. et al. Catalytic properties of spinel-type mixed oxides in transesterification of vegetable oils. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 234–242, 2013.

SATISH, G. et al. Direct C-H amination of benzothiazoles by magnetically recyclable CuFe₂O₄ nanoparticles under ligand-free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 55, n. 40, p. 5533–5538, 2014.

SCHMALL, MARTIN. **Catálise Heterogênea**. 1a. ed. Sao Paulo, Brasil: Editora Synergia, 2011.

SENAPATI, K. K.; BORGOHAIN, C.; PHUKAN, P. Synthesis of highly stable CoFe₂O₄ nanoparticles and their use as magnetically separable catalyst for Knoevenagel reaction in aqueous medium. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 339, n. 1-2, p. 24–31, 2011a.

SENAPATI, K. K.; BORGOHAIN, C.; PHUKAN, P. Chemical Synthesis of highly stable CoFe₂O₄ nanoparticles and their use as magnetically separable catalyst for Knoevenagel reaction in aqueous medium. **Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical**, v. 339, n. 1-2, p. 24–31, 2011b.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos materiais**. 6a. ed. Sao Paulo, Brasil: Pearson Education do Brasil, 2008.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, 2011.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2355–2373, 2008.

SHEYKHAN, M. et al. Superparamagnetic magnesium ferrite nanoparticles: A magnetically reusable and clean heterogeneous catalyst. **Tetrahedron Letters**, v. 53, n. 24, p. 2959–2964, 2012.

SILVA, W. C. E et al. Influence of feedstock source on the biocatalyst stability and reactor performance in continuous biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 881–886, 2014.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 9a. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC livros técnicos e científicos, 2010.

SINGAMANENI, S. et al. Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 42, p. 16819–16845, 2011.

SRIVASTAVA, V.; SHARMA, Y. C.; SILLANPAA, M. Application of nano-magneso ferrite ($n\text{-MgFe}_2\text{O}_4$) for the removal of Co^{2+} ions from synthetic wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, v. 338, p. 42–54, 2015.

TANG, S. et al. Study on preparation of $\text{Ca/Al/Fe}_3\text{O}_4$ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. **Fuel Processing Technology**, v. 95, p. 84–89, 2012.

TANIGUCHI, T. et al. Hydrothermal Growth of Fatty Acid Stabilized Iron Oxide Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 3, p. 839–843, 2009.

THATAI, S. et al. Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review. **Microchemical Journal**, v. 116, p. 62–76, 2014.

UPARE, D. P.; LEE, C. W. Catalytic selective ring opening of methylcyclopentane in the presence of CO_2 . **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 243–248, 2014.

- VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319–333, 2016.
- VIANNA, G.; JACINTHO, D. M. Síntese e caracterização de ferritas do tipo (M = Fe e Co) modificadas pela adsorção de ácidos graxos derivados de óleos vegetais. **Ceramics International**, v. 4, 2007.
- VIOLA, E. et al. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 179, n. 1, p. 185–190, 2012.
- XIONG, L. et al. Synthesis and electrochemical characterization of multi-cations doped spinel LiMn_2O_4 used for lithium ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 199, p. 214–219, 2012.
- XUE, B. JIN et al. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst. **Energy**, v. 68, p. 584–591, 2014.
- YÁÑEZ-VILAR, S. et al. A simple solvothermal synthesis of MFe_2O_4 (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2685–2690, 2009.
- ZHANG, M.; WU, H. Effect of major impurities in crude glycerol on solubility and properties of glycerol/methanol/bio-oil blends. **Fuel**, v. 159, p. 118–127, 2015.
- ZHANG, Y. et al. Magnetic properties of core/shell-structured $\text{CoFe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite nano-powders synthesized via oxidation reaction. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11836–11843, 2015.