

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

GERSON BARBOSA GUEDES

**SÍNTESE DE CATALISADOR MAGNÉTICO (CaO/Fe₃O₄) E SEU
DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA METÁLICA**

São Cristóvão (SE)
2021

GERSON BARBOSA GUEDES

**SÍNTESE DE CATALISADOR MAGNÉTICO (CaO/Fe₃O₄) E SEU
DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA METÁLICA**

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química, como requisito final à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

São Cristóvão (SE)
2021

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

L586a	<p>Guedes, Gerson Barbosa</p> <p>Síntese de catalisador magnético ($\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) e seu desempenho na produção de biodiesel via rota metálica / Gerson Barbosa Guedes ; orientador Roberto Rodrigues de Souza. - São Cristóvão, 2021. 73 f. ;il.</p> <p>Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2021.</p> <p>1. Engenharia química. 2. Biocombustíveis e biorrefinarias. 3. Catalisadores. 4. Transesterificação. I. Souza, Roberto Rodrigues de, orient. II. Título.</p> <p>CDU 66.07</p>
-------	--

GERSON BARBOSA GUEDES

SÍNTESE DE CATALISADOR MAGNÉTICO (CaO/Fe₃O₄) E SEU
DESEMPENHO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA ROTA METÁLICA

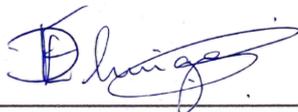
Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Sergipe em 26 de fevereiro de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza - Orientador

(PEQ – UFS)



Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan – Coorientador

(IFMT)



Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela

(PEQ – UFS)



Prof. Dr. Fernando Santos da Silva

(INSTITUTO SENAI DE INOVAÇÃO BIOMASSA)

AGRADECIMENTOS

De forma simples, meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente a Deus, por ter me ajudado a chegar até aqui, aos meus pais Antônia e Cristiano, por tudo que fizeram por mim.

Aos professores Roberto Rodrigues de Souza e Danilo Luiz Flumignan, pelo incentivo, apoio e orientação fazendo com que eu não desanimasse em meio a tantos obstáculos no decorrer desse trabalho.

As pessoas que apareceram para ajudar, em tantas dúvidas que tive no decorrer do trabalho, a lista é longa. Dentre essas pessoas quero citar alguns pesquisadores que foram importantes em todas as etapas dessa jornada, são eles: Ana Flavia, Adriano, Suelen, Lucas, Laís, Fábio, Ulisses, Eliane, Saulo, Cesar, Erick, Sâmia, Marcos, Ageu, Daniel Macedo, Tiago, Ericles, Savio, Geisa, Devacir, Agnaldo, Rafaella, Jackson. A todos vocês meu muito obrigado.

As Instituições de Ensino, UFS, IFMT, UFMT, UFPB, UFCG, UFRN, UNESP. Aos Laboratórios: CLQM da UFS, ao FAGEO da UFMT, ao LACOM e o LMCA da UFPB, bem como a CHARACTERIZZE empresa júnior de engenharia de materiais por ter contribuído nos resultados obtidos da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ) da UFS, pela chance, oportunidade e apoio, na conclusão dessa importante etapa da minha vida profissional, meu muito obrigado.

RESUMO

O aquecimento global e poluição ambiental, têm motivado pesquisadores na busca de fontes de energia renováveis para substituição de combustíveis fósseis. Os biocombustíveis têm sido apontados como alternativa capaz de minimizar impactos ambientais. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel se destaca por ser biodegradável, livre de enxofre e de compostos aromáticos. Neste contexto, o trabalho visou a síntese de catalisadores heterogêneos de óxido de cálcio (CaO) suportados em magnetita (Fe₃O₄) para obtenção de biodiesel através de transesterificação metílica do óleo de soja. A síntese do suporte magnético (Fe₃O₄) foi feita por coprecipitação, onde os catalisadores contendo 5, 10, 15 e 20 % de CaO foram obtidos através de impregnação via úmida, seguido de calcinação a 550 °C por 1h. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, EDX, Análise textural por adsorção física de N₂, TG/DTG, MEV e força magnética. A composição química do catalisador, por (EDX), confirmou a ocorrência, das fases CaO e Fe₃O₄. O DRX apontou a formação da fase única Fe₃O₄ para o sistema CaO/Fe₃O₄ a 5 %, já para os sistemas CaO/Fe₃O₄ a 10, 15 e 20 %, foram observados traços da fase de CaO e de Ca(OH)₂. Os catalisadores de 5, 10 e 15 % apresentaram tamanho de cristalitos e diâmetro de partícula de 11,85 e 24 nm; 10,51 e 61 nm; 10,50 e 20 nm, respectivamente. Da análise textural por adsorção física de N₂, foi verificada a formação de material mesoporoso, com um aumento da área superficial para as amostras de maior porcentagem de CaO. Os resultados de força magnética mostraram que o aumento da quantidade de Fe₃O₄ produz um aumento na força magnética, o que prova que resultados confiáveis podem ser obtidos usando uma configuração experimental relativamente simples. O processo de síntese e impregnação via úmida foi satisfatória na produção dos catalisadores. O biodiesel foi obtido a partir do óleo de soja, utilizando reator parr, pela rota metílica. Os melhores resultados obtidos através de cromatografia gasosa (CG), dos produtos reacionais em teor de ésteres metílico foram de 87,98% para o catalisador de CaO puro com 5h de reação, e para o catalisador impregnado a CaO20%/Fe₃O₄ foi de 31,96%. Os produtos reacionais também foram caracterizados por viscosidade cinemática.

Palavras-chave: Biocombustíveis; catalisadores magnéticos; Transesterificação.

ABSTRACT

Global warming and environmental pollution have motivated researchers in the search for renewable energy sources to replace fossil fuels. Biofuels have been identified as an alternative capable of minimizing environmental impacts. Among the biofuels, biodiesel stands out for being biodegradable, free sulfur and aromatics. In this context, the work aimed at the synthesis of heterogeneous calcium oxide (CaO) catalysts supported on magnetite (Fe_3O_4) to obtain biodiesel through transesterification of methyl of soybean oil. The synthesis of the magnetic support (Fe_3O_4) was made by coprecipitation, where the catalysts containing 5, 10, 15 and 20 % CaO were obtained through wet impregnation with the magnetic support, followed by calcination at 550 °C for 1h. The catalysts were characterized by DRX, EDX, Textural analysis by physical adsorption of N_2 , TG/DTG, SEM and magnetic force. The chemical composition of the catalyst, by (EDX), confirmed the occurrence, of the CaO and Fe_3O_4 phases. The XRD showed the formation of the single phase Fe_3O_4 for the CaO/ Fe_3O_4 system at 5 %, whereas for the CaO/ Fe_3O_4 systems at 10, 15 and 20 %, traces of the CaO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phases were observed. The catalysts of 5, 10 and 15 % presented crystallite size and particle diameter of 11.85 and 24 nm; 10.51 and 61 nm; 10.50 and 20 nm, respectively. From the textural analysis by physical adsorption of N_2 , the formation of mesoporous material was verified, with an increase in the surface area for samples with a higher percentage of CaO. The results of magnetic force showed that increasing the amount of Fe_3O_4 produces an increase in magnetic force, which proves that reliable magnetic results can be obtained using a configuration relatively simple experimental. The process of synthesis and wet impregnation was satisfactory in the production of the catalyst. The Biodiesel was obtained from soybean oil, using a parr reactor, using the methyl route. The best results obtained through gas chromatography (GC) of the reaction products in methyl ester content were 87.98 % for the pure CaO catalyst with 5h reaction, and for the catalyst impregnated with CaO20%/Fe3O4 it was 31.96 %. The reaction products were also characterized by kinematic viscosity.

Keywords: Biofuels; magnetic catalysts; Transesterification.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção e comércio mundial de soja e derivados – 2016-2017.....	13
Tabela 2. Reagentes Utilizados nos experimentos.	31
Tabela 3. Ângulo de difração do pico de maior intensidade de cada amostra, tamanho de cristalito(nm) e Diâmetro de partícula (nm) para os diferentes materiais.....	42
Tabela 4. Área superficial específica (S_{BET}), Diâmetro de poro (Å) e volume de poro ($C^2.g^{-1}$), para as diferentes amostras.....	44
Tabela 5. Teor de CaO e Fe_3O_4 nos catalisadores CaO/ Fe_3O_4 (5%;10% e 15%).....	45
Tabela 6. apresenta os valores de teores de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos que foram quantificados por análise de cromatografia gasosa.	53
Tabela 7. Valores de viscosidade do óleo de soja e dos produtos dos ensaios catalíticos.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética mundial	11
Figura 2. Oferta nacional de energia 2017 - 2018	12
Figura 3. Reação global de transesterificação de triglicerídeos com álcool.	14
Figura 4. Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil durante os anos 2009–2018.....	15
Figura 5. Infraestrutura de produção de Biodiesel (B100) 2019.	16
Figura 6. Usinas de biodiesel e infraestrutura atual de escoamento.	17
Figura 7. Classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.	20
Figura 8. Compósito magnético e sua separação magnética do meio reacional.....	24
Figura 9. Estrutura cristalina da magnetita: as esferas pretas representam Fe+2, verdes: Fe+3 e vermelhas: O-2.....	29
Figura 10. Curva de histerese para medidas de campo magnético	29
Figura 11. Fluxograma.....	31
Figura 12. Representação esquemática da preparação dos catalisadores pelo método de impregnação via úmida.....	333
Figura 13. Aparato experimental de Medição de Força Magnética.....	37
Figura 14. Representação esquemática dos experimentos de produção de biodiesel.....	37
Figura 15. Difratoograma de raio X do CaO, Fe ₃ O ₄ e CaO/Fe ₃ O ₄ (5, 10 e 15 %) sintetizados pelo método de coprecipitação.....	40
Figura 16. Difratoograma de raios X do CaO comercial.	41
Figura 17. Difratoograma de raios X dos catalisadores de CaO, suporte (Fe ₃ O ₄) e CaO20%/Fe ₃ O ₄	43
Figura 18. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores de (a)Fe ₃ O ₄ e (b) CaO5%/Fe ₃ O ₄	43
Figura 19. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores de (a) CaO10%/Fe ₃ O ₄ e (b) CaO15%/Fe ₃ O ₄	43
Figura 20. Curvas TG e DTG da magnetita pura (Fe ₃ O ₄).....	45
Figura 21. Curvas TG e DTG do catalisador(CaO5%Fe ₃ O ₄).....	46
Figura 22. Curvas TG e DTG do catalisador(CaO10%Fe ₃ O ₄).....	46
Figura 23. Morfologias obtidas por MEV para a amostra de Fe ₃ O ₄ : (a) 100 nm aumento de 150.00k X. EDS obtida para a amostra de Fe ₃ O ₄	47
Figura 24. Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO5%/Fe ₃ O ₄ : (b) 100 nm aumento de 150.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO5%/Fe ₃ O ₄	48
Figura 25. Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO10%/Fe ₃ O ₄ : (c) 1µm aumento de 10.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO10%/Fe ₃ O ₄	48

Figura 26. Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO15%/Fe ₃ O ₄ : (d) 200 nm aumento de 20.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO15%/Fe ₃ O ₄	49
Figura 27. Teste de separação dos catalisadores CaO/Fe ₃ O ₄ (5, 10 e 15 %) suspensas em água.....	50
Figura 28. Curva de corrente elétrica pela força magnética para a amostra CaO5%/Fe ₃ O ₄	50
Figura 29. Curva de força magnética pela corrente aplicada para as amostras de Fe ₃ O ₄ , CaO/Fe ₃ O ₄ a (5,10 e 15%).....	51

SUMÁRIO

1 Introdução.....	8
2 Revisão da Literatura	11
2.1 Cenário energético	11
2.2. Cultura da soja	12
2.3 O Biodiesel.....	13
2.4 O Biodiesel no Mundo	14
2.5 O Biodiesel no Brasil	15
2.6 Principais matérias primas para produção de biodiesel	17
2.7 Catalisadores Heterogêneos para Biodiesel	19
2.8 Álcool.....	21
2.9 Óxido de cálcio	22
2.10 Catalisadores Magnéticos	23
2.12 Força Magnética.....	26
2.13 Magnetita	29
3.3 Caracterização dos materiais.....	33
3.3.1 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio	33
3.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	34
3.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)	35
3.4.6 Determinação da Força Magnética	36
3.6 Caracterização do biodiesel	39
3.6.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR GC-FID.....	39

3.6.2 Viscosidade cinemática.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Caracterização dos Catalisadores.....	40
4.1.1 Difractometria de raio X (DRX).....	40
4.1.2 Análise Textural de Adsorção Física de Nitrogênio	43
4.1.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)	45
4.1.4 Análise Térmica (TG/DTG).....	45
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.1.6 Força Magnética.....	49
4.2 Caracterização do Biodiesel.....	52
4.2.1 Determinação Do Teor De Ésteres Por GC-FID.....	52
4.2.2 Viscosidade Cinemática.....	54
6 CONCLUSÃO	55
9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	57
REFERÊNCIAS.....	58
8. APÊNDICE.....	68
APÊNDICE - PADRÕES DE DRX DOS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES.....	69
APÊNDICE - CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS OBTIDOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM OS CATALISADORES (CaO puro, Fe ₃ O ₄ pura, CaO15%/ Fe ₃ O ₄ e CaO20%/ Fe ₃ O ₄),	70

1 INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia está associado ao crescimento econômico e populacional e mostra um uso intenso de fontes de energia não renováveis. Segundo o British Petroleum Energy Report, no ano de 2016 cerca de 80% da energia consumida no mundo veio do petróleo, gás natural e carvão mineral. O biodiesel é uma das fontes de energia renováveis com potencial para substituição do diesel derivado do petróleo. É biodegradável, não tóxico e pode ser produzido através de processos de esterificação ou transesterificação (ZHANG *et al.*, 2016).

O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos. Atualmente a rota metílica é considerada a mais vantajosa em relação à rota etílica, devido a uma série de vantagens que são importantes do ponto de vista industrial. Dentre essas vantagens pode-se citar: o baixo custo, maior reatividade, e para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol. Essas características são cruciais para a viabilização do processo produtivo (Reziq *et al.*, 2006; Shylesh *et al.*, 2009).

Uma série de catalisadores heterogêneos estão sendo estudados com o objetivo de tornar o processo de produção do biodiesel mais eficiente. Os catalisadores homogêneos possuem embasamento científico consolidado, possuindo alta eficiência reacional e altas conversões. Todavia, existem alguns problemas no processo, como corrosão causada por catalisador ácido e a saponificação do meio reacional causado por catalisador básico. Esses problemas apresentam impurezas que possuem grande efeito no processo de produção, além do mais ocasionam aumento dos custos em relação à purificação do produto (Akubude, 2019). Os catalisadores homogêneos mais utilizados são: hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido potássio (KOH). O processo de transesterificação com catalisadores heterogêneos suportados em suportes magnéticos pode ser uma alternativa aos catalisadores tradicionais, visando melhor atividade catalítica, melhor aproveitamento e reuso. Existem diversos trabalhos voltados de pesquisa com a sua utilização (Akubude, Nwaigwe e Dintwa, 2019). Pesquisas foram conduzidas para substituir o catalisador homogêneo por um catalisador heterogêneo adequado. Este deve ter sítios básicos fortes e estabilidade catalítica. Também deve ser bom ecologicamente, de fácil recuperação e reutilização. (Dantas *et al.*, 2012; Dantas *et al.*, 2013 e Dantas *et al.*, 2017).

(M. Ying; Y. Chen., 2007) estabilizaram as células de *Bacillus subtilis* produtoras de lipase na rede de portadores hidrofóbicos com partículas magnéticas (Fe_3O_4) para a transesterificação de resíduos de óleos de cozinha com metanol. (W. Xie, N. Ma et al., 2009) imobilizaram a lipase em nanopartículas de Fe_3O_4 como catalisador para a produção de biodiesel. Ambos os catalisadores não apenas possuem alta atividade catalítica, mas também apresentam as vantagens de uma fácil separação e reutilização.

Segundo (Xue et al., 2014; Kafuku, Mbarawa, 2010). Diversos trabalhos de pesquisa mostraram que o CaO tem grande potencial para ser utilizado como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos vegetais. Porém a separação do CaO dos produtos da reação e seu reaproveitamento ainda são consideráveis questões não resolvidas, principalmente quando são utilizadas nanopartículas de CaO . Apesar da maior atividade do nanocatalisador, a dificuldade de separação é alta. (Yaakob et al., 2012).

Diante desse contexto, a síntese de catalisadores heterogêneos suportados em suportes magnéticos para produção de biodiesel, pode possibilitar a obtenção de catalisadores com estrutura estável, ativos, com morfologia finamente granular e homogênea das partículas, ao tempo em que se porta estável quimicamente em seu reuso e possibilita a maximização de seu potencial catalítico, levando a boas conversões em ésteres, nas reações de transesterificação, e com isso melhorar os problemas citados anteriormente (Castro et al., 2014; Lertpanyapornchai et al., 2015; Fu et al., 2015; Kaur et al., 2015). Hu et al., (2011) mostraram que o catalisador $\text{KF}/\text{CaO} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ foi usado na produção de biodiesel com um rendimento acima de 95% nas condições ideais. (Tang et al., 2012) revelaram que o $\text{Ca}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ catalisador sólido preparado por um novo método de síntese pode ser separado por um ímã externo na reação de transesterificação. (Feyzi et al., 2014) estudaram o catalisador magnético $\text{Cs}/\text{Al}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e sua aplicação na transesterificação. O catalisador magnético foi facilmente separado magneticamente e reutilizado na reação catalítica.

Desta forma as contribuições que possam aumentar ainda mais a consolidação das pesquisas na busca por esses catalisadores suportados, propõe-se na pesquisa a obtenção de um catalisador heterogêneo magnético, suportado em magnetita ($\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) por reação de impregnação via úmida, onde se utiliza porcentagens de (5, 10, 15 e 20 %) de óxido de cálcio, para avaliação do seu desempenho em reação de transesterificação utilizando óleo de soja comercial em diferentes condições reacionais, para produção de biodiesel.

Porém, é importante ressaltar que na bibliografia levantada não foi encontrada contribuição científica que utilizasse de maneira específica o catalisador magnético (CaO/Fe₃O₄) nessas concentrações. Sendo assim, esta proposta torna-se atrativa para utilização deste catalisador em reação de transesterificação.

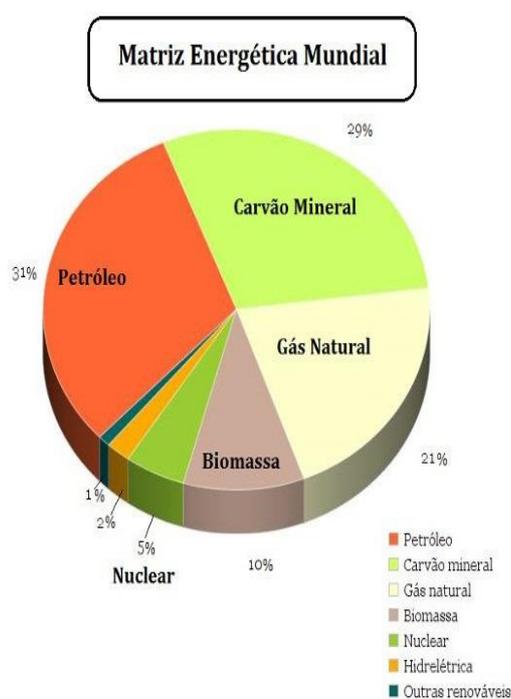
Portanto, como objetivo, o presente trabalho visa estudar a síntese e caracterização de catalisadores heterogêneos básicos com propriedades magnéticas (CaO/Fe₃O₄), com a finalidade de avaliar seu desempenho na transesterificação de óleos vegetais via rota metálica para produção de biodiesel. Tendo como objetivos específicos: Sintetizar a magnetita para o uso como suporte para o catalisador CaO; Produzir o catalisador heterogêneo a base de magnetita impregnada com CaO em concentrações de 5, 10, 15 e 20 % que possibilite eficiência catalítica para a reação de transesterificação por rota metálica do óleo de soja comercial; Caracterizar os catalisadores com técnicas de Difratomia de Raios X (DRX), Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção Física de Nitrogênio, Força Magnética, Análise Térmica (TG/DTG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Avaliar o desempenho dos catalisadores magnéticos na reação de transesterificação entre óleo de soja comercial e metanol através da determinação da viscosidade e análise de cromatografia gasosa.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cenário energético

Com a crise no abastecimento de petróleo, bem como a preocupação em reduzir as emissões de gases do efeito estufa, o uso de fontes de energia renováveis vem ganhando espaço. (ZHANG, PEI e WANG, 2016). Dentre as fontes renováveis, o biodiesel tem-se mostrado promissor, por sua conformidade ambiental e capacidade de renovação (SANTOS *et al.*, 2013). A Figura 1 mostra a matriz energética mundial referente ao ano de 2018.

Figura 1 – Matriz energética mundial

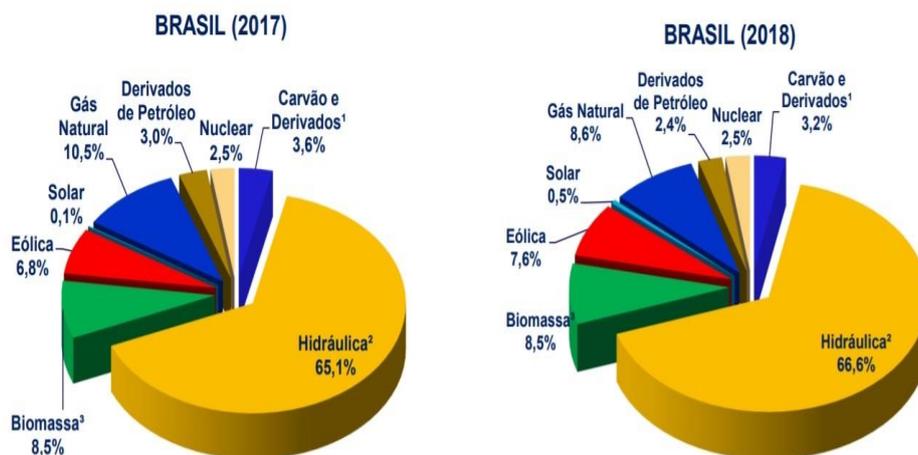


Fonte: Ribeiro (2019).

O biodiesel é uma das fontes de energias renováveis com potencial para substituição de combustíveis derivados do petróleo. É biodegradável, não tóxico e pode ser facilmente produzido através de processos de esterificação ou transesterificação (ZHANG *et al.*, 2016). A Figura 2 mostra a participação das energias renováveis no cenário nacional. O Brasil possui condições que contribuem de maneira positiva para a exploração do biodiesel. O território possui uma grande extensão, com mais de 850 milhões de ha, e está localizado na zona intertropical, o que propicia clima favorável para o cultivo de plantas com potencial

bioenergético como a soja (EICHLER et al., 2015). O Brasil possui 375 milhões de hectares aráveis. Desse total, 220 milhões de hectares estão ocupados por pastagem, e 90 milhões ociosos, prontos para o plantio. (CORSINO, 2013).

Figura 2: Oferta nacional de energia – 2017 - 2018



Fonte: Balanço Energético Nacional (2019).

2.2. Cultura da soja

Originária da Ásia, a soja ocupa o primeiro lugar no ranking das oleaginosas, tanto em volume de produção quanto em comércio internacional. A soja é a principal fonte de proteína para alimentação animal e seu óleo é o segundo mais consumido no mundo, depois do óleo de palma (HIRAKURI; LAZZAROTTO, 2014). Entre as oleaginosas, a soja representa 40,3% do total produzido e 42,2% do que é transacionado internacionalmente. Contudo, a importância da soja não se restringe à produção do grão. Envolve também o desenvolvimento de um complexo produtivo que engloba o processamento do grão e de seus principais derivados (óleo bruto e farelo de soja) e sua utilização, como ração animal, óleo comestível e óleo combustível (HIRAKURI; LAZZAROTTO, 2014). A Tabela 1 mostra a proporção entre a produção e a exportação mundial de soja e seus principais derivados em 2016-2017.

Tabela 1- Produção e comércio mundial de soja e derivados – 2016-2017.

Produtos	Produção (milhão de t)	Exportações (milhão de t)	Exportações/prod ução (%)
Soja em grão	340,8	141,1	41,4
Farelo de soja	228,5	68,3	29,9
Óleo de soja	54,5	11,7	21,6

Fonte: USDA (2017).

De acordo com Sampaio e Bonacelli (2018), a agroindústria da soja no Brasil é composta por empresas nacionais e multinacionais que atuam em vários segmentos do negócio, desde a produção até a comercialização. Muitas dessas empresas são grandes produtoras de biodiesel. O Rio Grande do Sul e o Mato Grosso são os maiores produtores nacionais de biodiesel; juntos responderam em 2018 por quase 50% da produção do País. Outros importantes produtores são Goiás e Paraná. A Bahia é o único estado do Nordeste que continua produzindo biodiesel, respondendo por 7% da produção nacional.

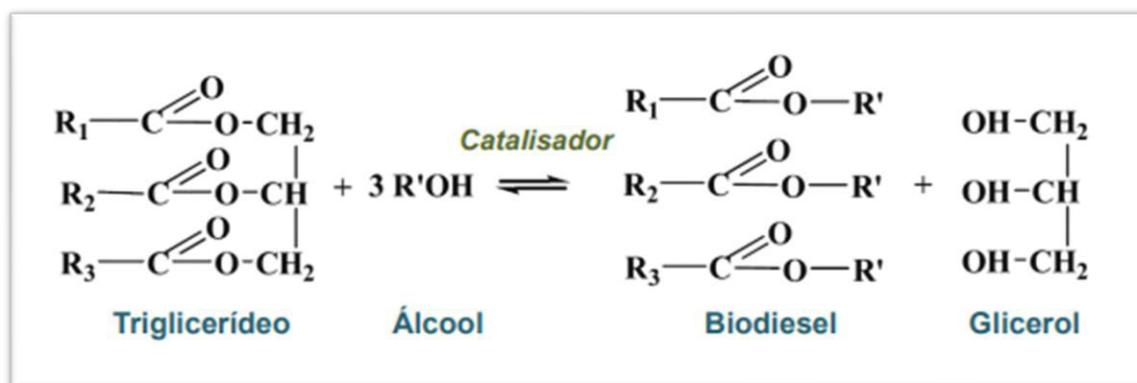
2.3 O Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível renovável que pode ser produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas (gorduras de origem vegetal ou animal) as quais reagem com o álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) em presença de um catalisador, resultando em ésteres de ácidos graxos de alta qualidade e grande potencial para a substituição de óleo diesel. Pode ser obtido em escala laboratorial ou industrial de forma que atenda à especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014, parte integrante da Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, ou legislação que venha a substituí-la (ANP, 2017; Dantas et al., 2016).

Não contém enxofre em proporções significativas; por isso, não contribui significativamente para a formação da chuva ácida. Seu uso tende a reduzir o percentual de CO₂, o principal gás do efeito estufa na atmosfera, no ciclo de fixação fotossintética

para a produção da biomassa, e da combustão, para produção de trabalho (mecânico, elétrico etc.) (FEITOSA, 2012). A Figura 3 mostra a reação global de transesterificação para obtenção do biodiesel.

Figura 3: Reação global de transesterificação de triglicerídeos com álcool.



Fonte: Adaptado de Gerpen e Knothe (2005).

Sua estequiometria requer 1 mol de triglicerídeo para 3 moles de álcool, mas devido ao fato desta reação ser reversível, um excesso de álcool se faz necessário para aumentar o rendimento de produção dos ésteres alquílicos e permitir a sua fácil separação da glicerina formada (Oliveira *et al.*, 2017).

2.4 O Biodiesel no Mundo

O biodiesel é produzido em todo o mundo sob a proteção de leis, estruturas regulatórias específicas e esquemas de concessão de subsídios na forma de benefícios fiscais (Knothe *et al.*, 2006; Charles *et al.*, 2007; Peters e Thielmann, 2008), que ajudam a compensar a falta de competitividade dessas cadeias de suprimentos. Comparado ao óleo diesel (Peters e Thielmann, 2008); (Hass e Foglia, 2006); (Wassell e Dittmer, 2006); (Lensink e Londo, 2009), (Castanheira *et al.*, 2014). A produção desse biocombustível envolve diferentes matérias-primas e fontes renováveis, como por exemplo a soja no Brasil e nos Estados Unidos e a colza na Europa.

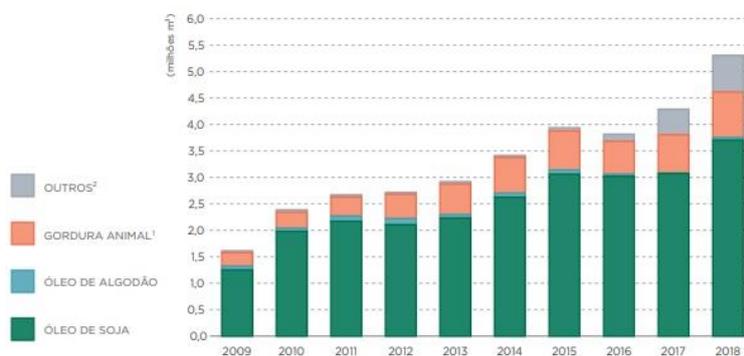
Os maiores produtores e consumidores mundiais de biodiesel são os Estados Unidos, Brasil e Alemanha, seguidos pela Indonésia, Argentina, França, Tailândia e China (MME 2016). Em relação à produção global de biodiesel, os Estados Unidos se destacaram em 2015 com produção de 5,4 milhões de m³. O Brasil e a Alemanha estavam empatados como o segundo maior produtor de biodiesel, com produção de 3,4 milhões de m³.

2.5 O Biodiesel no Brasil

Diferentemente dos países desenvolvidos, o uso do biodiesel na matriz energética brasileira é recente. Até 2005, sua produção nacional não havia ultrapassado 1000m³. Em 2005, foi promulgada a Lei Federal 11.097, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira por meio da criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). De acordo com essa estrutura legal, o PNPB tem três objetivos: primeiro, apoiar a produção e o abastecimento de biodiesel; segundo, permitir a concorrência a fim de alcançar um nível de preços que remunere adequadamente os produtores e beneficie os consumidores; terceiro, reduzir as barreiras de entrada para potenciais compradores e fornecedores. (ANP 2018).

Vários tipos de matérias-primas provenientes de óleos vegetais podem ser utilizados na produção de biodiesel, como: amendoim, óleo de palma, girassol, mamona, soja, gorduras animais (aves, suínos, bovinos e ovinos, entre outros) e óleo de fritura (Fetranpor., 2017). A Figura 4 mostra as principais culturas utilizadas atualmente para esta produção no Brasil. Segundo Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustíveis (ANP) (Anuário, 2019), A soja continuou sendo a principal matéria- -prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 69,8% do total, com um aumento de 20,5% em relação a 2017. A segunda matéria-prima no ranking de produção das usinas foi a gordura animal (16,2% do total), após elevação de 19,3% em relação a 2017, seguida por outros materiais graxos (13% do total) e óleo de algodão (0,9%).

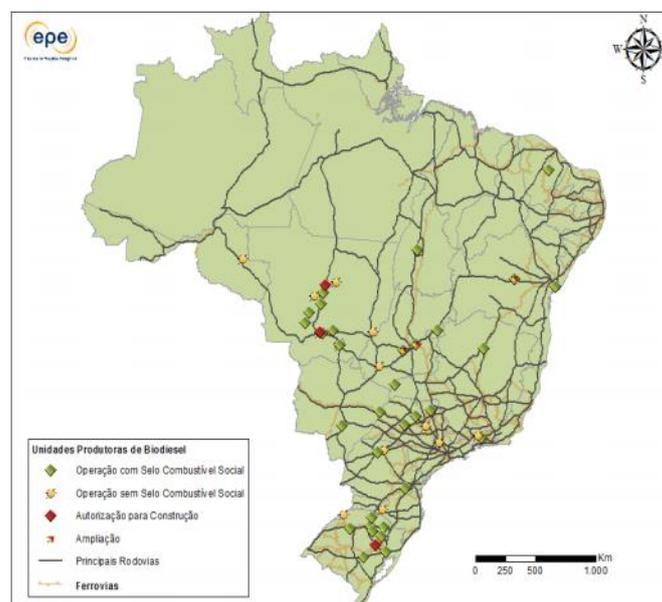
Figura 4: Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil durante os anos 2009–2018.



Fonte: Anuário estatístico, 2019.

A Figura 6 apresenta a atual infraestrutura de escoamento de biodiesel, mostrando a localização das usinas de produção já autorizadas pela ANP, diferenciando as que possuem ou não o Selo Combustível Social. Nas regiões sul e centro-oeste está em fase de autorização para mais construções de usinas. Aproximadamente todas as usinas produtoras de biodiesel e bases das distribuidoras de combustíveis são assistidas por estradas federais. O transporte é feito basicamente pelo modo rodoviário. A médio prazo, o transporte de biodiesel tende a permanecer neste modo, por questões de escala. Maiores consumos que os previstos no que traz a legislação atual acarretarão numa revisão da logística de transporte, utilizando o modal ferroviário como alternativa para algumas regiões.

Figura 6: Usinas de biodiesel e infraestrutura atual de escoamento.



Fonte: EPE com base em ANP (2017d)

2.6 Principais matérias primas para produção de biodiesel

O tipo de matéria-prima é um fator preponderante para a produção de biodiesel, tendo variáveis como a viabilidade técnica e econômica para sua obtenção, a produção na planta para transformá-la em biodiesel, e a garantia da qualidade do biodiesel produzido. Sendo assim, a redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel torna-se algo essencial no incentivo para viabilidade desta ao processo.

A produção de biodiesel a partir de diferentes matérias-primas já foi bem estabelecida, mas os métodos de produção exigem inovações tecnológicas contínuas para minimizar o custo e melhorar a qualidade. O biodiesel é normalmente produzido a partir

de diferentes matérias-primas tradicionais, incluindo óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), óleos residuais de cozinha ou gordura animal. Os óleos comestíveis usados para a produção de biodiesel incluem óleo de palma (Madhuvilakku *et al.*, 2013); óleo de soja (Isladi *et al.*, 2015), óleo de colza (Aarthy *et al.*, 2014), óleo de girassol (Betrushoul *et al.*, 2016), e óleo de coco (Kumar *et al.*, 2010).

O biodiesel obtido a partir de óleos comestíveis é geralmente conhecido como biodiesel de primeira geração, já o de segunda geração é produzido a partir de óleos não comestíveis. Os óleos não comestíveis mais usados são: pinhão manso (Hashmi *et al.*, 2010); óleo de mamona (Dias *et al.*, 2013), óleo de nim (Gurumathan *et al.*, 2015) e óleo de linhaça (Adewale *et al.*, 2015). Os resíduos e outras matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são gorduras animais (Gardy *et al.*, 2017), óleo de cozinha usado (Baskar *et al.*, 2013), óleo de microalgas (yaahyae *et al.*, 2013).

2.6.1 Influência da composição química da matéria-prima nas propriedades do biodiesel

A eficiência de conversão dos diferentes ácidos graxos presentes no óleo se mostra de forma homogênea na reação de transesterificação. Com isso, a proporcionalidade entre os diferentes ésteres no biodiesel será a mesma que existia entre os ácidos graxos do óleo vegetal tido como base para a produção do mesmo (ALBUQUERQUE, 2006; DANTAS *et al.*, 2006). As cadeias carbônicas dos ácidos graxos constituintes dos óleos vegetais, chamados de radicais, são unidas ao glicerol. Elas são compostas por um número par de átomos de carbono, variando entre 4 e 24, sendo que a partir de 12 carbonos essas cadeias começam a apresentar insaturações (BUENO, 2009). Como o biodiesel é composto por diferentes ésteres metílicos ou etílicos de cadeia carbônica longa (C14-C24), na cadeia longa lateral pode haver insaturações (PAVANELLO, 2017; BUENO 2009).

O percentual de cada ácido graxo assegura ao biodiesel propriedades distintas, como tamanho das cadeias carbônicas, grau de saturação e intensidade das forças intermoleculares (BUENO, 2009). Geralmente quanto maior a cadeia hidrocarbônica, mais elevada é a viscosidade, lubricidade e o número de cetano (FARIAS, 2011; MARTINS 2010). O que implica em uma qualidade mais elevada de ignição e maior lubrificação. Entretanto em climas frios ocorre um aumento no ponto de entupimento e de névoa (MARTINS, 2010).

As composições químicas das matérias - primas têm influência nas propriedades do biodiesel, proporcionando características distintas, por essa razão é necessário que se faça um controle de qualidade para que se tenha uniformidade de certos padrões de acordo as normas estabelecidas.

2.7 Catalisadores Heterogêneos para Biodiesel

Segundo BERNARDO *et al.* (2010) o biodiesel pode ser produzido através da reação de transesterificação e auxiliada por um catalisador. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se na mesma fase. E na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em uma fase diferente, de acordo com ALMERINDO *et al.* (2010) comparados com a catálise homogênea pode-se observar algumas vantagens da utilização industrial de catalisadores heterogêneos, como: minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação; possibilidade de reutilização do catalisador; facilidade no manuseio; e minimização de rejeitos.

Esses catalisadores heterogêneos podem ser classificados ácidos, básicos e bifuncionais, ou seja, apresentam pelo menos dois sítios específicos para cada uma das reações que eles podem acelerar, como por exemplo as enzimas (ALMERINDO, 2010; AVHAD e MARCHETTI, 2015). De acordo com (Helwani *et al.*, 2009), vários métodos podem ser usados para produzir biodiesel, incluindo microemulsões, pirólise e transesterificação. Os catalisadores heterogêneos surgiram com a finalidade de contribuir com a dificuldade encontrada no processo de transesterificação, que embora seja uma reação fácil de acontecer, apresenta etapas de separação e purificação do biodiesel demorados, com isso gerando elevada quantidade de águas residuais altamente cáusticas, contribuindo assim com um custo adicional ao produto (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010; GRANADOS *et al.*, 2007).

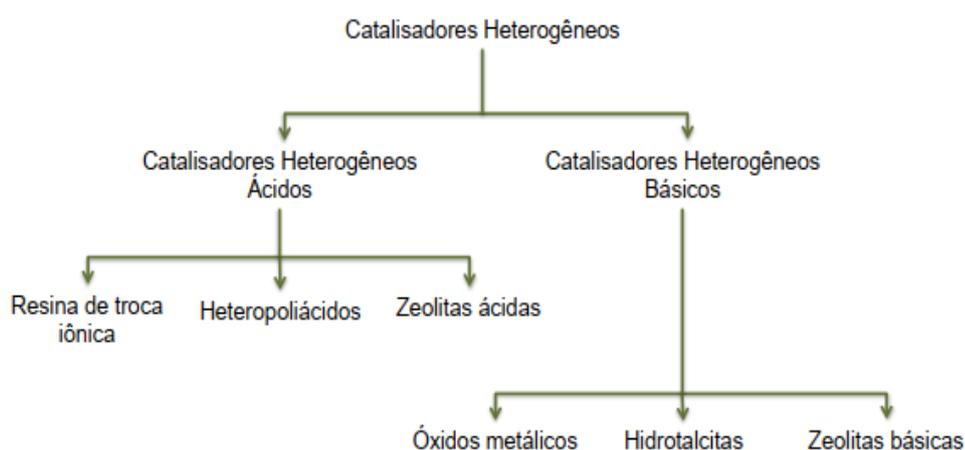
Segundo UCHÔA *et al.* (2017) a reação de transesterificação pode ser realizada de várias maneiras, catalisadas ou não. Alguns desses métodos catalíticos e suas vantagens e desvantagens estão resumidos nos seguintes tópicos:

Catálise Ácida Heterogênea vantagens: Facilidade de purificação do produto. Minimiza a geração de efluentes. Catalisador pode ser reutilizado. Desvantagens: Pode apresentar lixiviação dos sítios ativos. Altos custos de síntese do catalisador.

Nanocatalisador vantagens: O resultado geral é um processo mais barato, mais simples e mais enxuto. O processo alega ser econômico e reciclável. Reduz bastante o consumo de água e os contaminantes ambientais, alta superfície específica e atividades de alta catálise; excelente rendimento; mais eficiente. Desvantagens: Nanotoxicidade para a saúde humana.

De acordo com SHAIKH (2014), em catalise heterogênea são possíveis combinações de fases e processos de obtenção, sendo a impregnação de um composto ativo a um sólido insolúvel. A dispersão da fase ativa em um suporte sólido além de melhorar a performance em termos de atividade, tem como objetivo facilitar a separação, remoção, e reutilização do catalisador. Galvão (2012) cita que pode eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e catalisador, e possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade. Mas como desvantagens cita que geralmente não são tão ativos como os catalisadores homogêneos, necessitando de condições operacionais mais intensas, como maior temperatura, tempo, quantidade de catalisador e razão molar álcool: óleo para conversões similares. A Figura 7 mostra a classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.

Figura 7: classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.



Fonte: Ullah *et al.* (2015).

Catalisadores heterogêneos básicos são geralmente compostos de óxidos metálicos, zeolitas alcalinas e argilas, são aplicados em reações que utilizam matéria-prima de alta pureza e baixo teor de AGL(ácidos graxos livres). Esses catalisadores geralmente têm

sítios mais ativos que os catalisadores ácidos heterogêneos. As principal desvantagem desses catalisadores está associada à lixiviação dos sítios ativos após as reações, reduzindo assim sua atividade catalítica (Lee *et al.*, 2015).

Os catalisadores heterogêneos de ácido sólido têm vantagem sobre os básicos porque são menos sensíveis à presença de AGL e podem ser aplicados em reações nas quais a matéria-prima é de menor qualidade. Esses catalisadores podem ser aplicados como um pré-tratamento para reduzir o conteúdo de AGL, ou a temperaturas mais altas, esterificar simultaneamente o AGL e transesterificar os triacilgliceróis sem formação de sabão, facilitando as etapas de purificação e formando o glicerol mais puro possível. No entanto, devido à menor atividade dos catalisadores ácidos, temperaturas de reação mais altas são necessários, aumentando o consumo de energia do processo (Lee *et al.*, 2015).

2.8 Álcool

O metanol é o álcool mais comumente utilizados, pois possui várias vantagens, incluindo sua fácil separação do biodiesel produzido e seu alto rendimento na reação de transesterificação. Por outro lado, o metanol apresenta elevada toxicidade, é altamente inflamável e seu manuseio, transporte e armazenamento devem ser realizados com segurança. Outra desvantagem é que o metanol tradicionalmente é obtido de fontes fósseis, o que o torna não sustentável (SOARES, 2009).

Já o etanol tem menor toxicidade, é renovável e produz biodiesel com maior lubricidade e número de cetano (o índice de cetano é a medida da qualidade de combustão dos combustíveis diesel. Esse índice está relacionado com a velocidade de ignição, que corresponde ao período entre o início da injeção de combustível e o início da combustão.). Porém o uso do etanol promove maior dispersão da glicerina, quando realizada a reação de transesterificação, dificultando sua separação, e para a obtenção de maiores rendimentos, utiliza-se maior excesso de álcool nas reações de transesterificação (Arruda *et al.*, 2017).

Durante a reação, quando o metanol é utilizado como reagente, uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) é obtida enquanto, na presença de etanol, uma mistura de ésteres etílicos de ácido graxo insaturado (FAEE) é obtida (Gade *et al.*, 2017). Para a obtenção de maiores rendimentos, costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção

da glicerina. Para o metanol, a razão molar tipicamente empregada é de 6:1, enquanto para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (LÔBO *et al.*, 2009).

2.9 Óxido de cálcio

Atualmente, os catalisadores alcalinos incluindo CaO, estão sendo muito usados na síntese de biodiesel por meio da reação de transesterificação (Yaakob *et al.*, 2012). Porém na aplicação prática, quando o CaO foi usado diretamente como catalisador na reação de transesterificação, os íons de oxigênio na superfície do CaO começaram a formar ligação de hidrogênio com metanol e glicerina, resultando em aumento da viscosidade da glicerina e formação da suspensão de CaO, ou seja, lixiviação de Ca^{2+} no meio reacional, por isso existe a dificuldade de separar o CaO e a glicerina do produto reacional (LIU *et al.*, 2010). Para superar este problema, o CaO deve ser impregnado com suporte de catalisador ou outros óxidos de metal (LIU *et al.*, 2010; KESICA *et al.*, 2012). A utilização de catalisadores de base sólida (CaO) que são suportados por óxidos metálicos ganhou a atenção de pesquisas.

(Peterson e Scarrah, 1984) destacaram em suas primeiras pesquisas utilizando o CaO como catalisador (realizada em 28 sistemas de catálise heterogênea para a transesterificação do óleo de colza, destacando-se o uso de CaO puro e misto (CaOMgO-Al₂O₃) resultados que evidenciam o potencial do óxido de cálcio como catalisador na transformação de triglicerídeos em ésteres metílicos.

Segundo os estudos de Gryglewicz (1999), a utilização do CaO como catalisador heterogêneo, melhoraram a redução do custo do processo de transesterificação, além da sua reutilização e boa tolerância a ácidos graxos presentes no meio reacional. (Kawashima *et al.*, 2008) avaliaram diferentes tipos de óxidos metálicos, contendo cálcio em processo reativo de transesterificação, resultando nas seguintes informações: aos catalisadores com Ca^{+2} , uma maior atividade catalítica que os demais metais; Da influência catalítica do CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃, na reação do óleo de soja em refluxo de metanol, em 1 hora de reação, apresentando os seguintes índices de rendimento do éster metílico de ácidos graxos(FAME): 93% CaO; 12% Ca(OH)₂; 0% CaCO₃. Porém as pesquisas com catalisadores para a produção de biodiesel realizadas por (Nakatami *et al.*, 2009) com utilização de CaO na reação entre metanol e óleo de soja, na razão de 6:1 a 65 °C, período de 4 horas, com 20% peso do catalisador, relataram 99% de conversão.

Neste sentido, segundo Kouzu *et al.*, (2008), a baixa estabilidade dos catalisadores com alta concentração de CaO em sua composição pode ser explicada pela desativação por lixiviação do Ca^{+2} a partir da superfície dos catalisadores. Estudos para solucionar este problema estão sendo realizados, pesquisadores têm utilizado o óxido de cálcio ativado com diferentes compostos sólidos, buscando aumentar a estabilidade. Yu *et al.*, (2011) utilizaram a adição do cério, em diferentes concentrações nos catalisadores sólidos de CaO aplicados para a produção de biodiesel, revelando considerável melhoria da estabilidade no catalisador heterogêneo. A ocorrência, deve-se aos defeitos de estrutura, que ocasionam a substituição dos íons Ca para Ce, na superfície do material (YU *et al.*,2011).

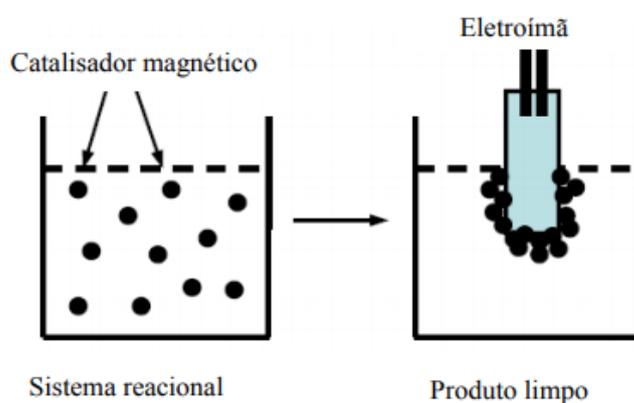
Tendo em vista que os catalisadores de óxido de cálcio impregnados ou suportados por óxidos metálicos apresentam excelentes desempenho catalítico na reação de transesterificação, utilizando este catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, muitos pesquisadores se interessaram no desenvolvimento de estudos com este tipo de material, objetivando aplicação na reação de transesterificação de óleos vegetais.

2.10 Catalisadores Magnéticos

A catálise heterogênea como bem apresentada no meio científico apresenta várias vantagens em relação à homogênea, no entanto na aplicação industrial voltada a produção de biodiesel, ainda existe a necessidade de se produzir materiais catalíticos com características mais favoráveis. Um ponto a ser destacado é a necessidade da utilização de um método de separação e recuperação mais fácil e eficiente para o isolamento do produto final após a reação. Métodos físicos, como a filtração ou a centrifugação, são necessários para a separação do catalisador da mistura reacional (CHATTERJEE; CHATTERJEE; IKUSHIMA, 2004). Mas, em sistemas nos quais o catalisador sólido é um pó finamente particulado, uma filtração simples pode não ser eficiente para a completa separação do produto, e o sólido catalítico pode ficar preso nos filtros, causando a obstrução dos mesmos (JUN *et al.*, 2006; MIZUKOSHI *et al.*, 2008). Contudo, existe a necessidade de produção de novos materiais catalíticos para a reação em fase líquida que sejam facilmente isolados do meio reacional e facilitem o procedimento operacional de separação do produto, diminuindo os custos e a quantidade de energia consumida por equipamentos durante um processo industrial e garantindo um processo eficiente em que as perdas de massa de catalisador e produto sejam inexistentes ou negligenciáveis.

Entendendo a aplicabilidade dos catalisadores sólidos e o desenvolvimento de novas rotas ambientalmente viáveis, a síntese de um novo catalisador sólido ácido e/ou básico magnético desempenha um papel importante e resolve esta questão, pois, além de desempenharem a função catalítica desejada, têm a facilidade de separação do meio reacional pela simples imposição de um campo magnético externo, no caso um ímã, como mostra a Figura 8 (ÁLVAREZ et al., 2010). Além disso, as partículas magnéticas podem apresentar grandes áreas superficiais, alta atividade catalítica e propriedades magnéticas únicas.

Figura 8: Compósito magnético e sua separação magnética do meio reacional.



Fonte: Adaptado de Tristão (2010)

A utilização de catalisadores sólidos básicos (CaO) que são suportados por óxidos metálicos ganhou a atenção de outras pesquisas. Existem alguns artigos publicados que dizem respeito à modificação do catalisador CaO, incluindo aqueles relativos a KF/CaO-Fe₃O₄ (Hu *et al.*, 2011); CaO/Al/Fe₃O₄ (Tang *et al.*, 2012); CaO.ZnO (Kesica *et al.*, 2012); CaO/CoFe₂O₄ (Zhang *et al.*, 2014), K₂O/CaO-ZnO (Istadi *et al.*, 2015); MgFe₂O₄/CaO (Liu *et al.*, 2016); e Fe₃O₄/CaO (Hafiz *et al.*, 2017). Esses estudos foram focados na investigação de catalisadores de base sólida heterogênea apropriados que são capazes de ser separados do produto. Além disso, os catalisadores mostraram atividade e propriedades catalíticas, além de apresentarem os maiores rendimentos de biodiesel (Tang *et al.*, 2012).

Considerando algumas vantagens dos catalisadores tipo CaO/Fe₃O₄, como boa atividade catalítica, alta resistência à saponificação e favorável resistência a ácido. Esses catalisadores têm sido submetidos ao estudo de muitos pesquisadores. (Niju *et al.*, 2014) relataram a modificação de cascas de ovo como catalisadores de CaO para a produção de

biodiesel a partir de óleo de fritura residual. Os catalisadores foram preparados usando vários processos, como uma temperatura de calcinação de 900°C, e através de um processo de calcinação-hidratação-desidratação. Em relação aos resultados, a área superficial dos catalisadores obtidos foi em torno de 8,6 m²/g e a alcalinidade foi de cerca de 12,2 <H ≤ 15,0, embora os catalisadores tenham sido sintetizados por calcinação, apresentando área superficial e alcalinidade de 3,7 m²/g e 9,8 <H ≤ 12,2, respectivamente.

Em alguns trabalhos anteriores, conforme relatado acima (Hu *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2012), o óleo de palma residual foi usado com sucesso como matéria-prima para a reação de transesterificação para produzir biodiesel em que os rendimentos de cerca de 95% com o catalisadores suportados preparados via calcinação-hidratação-desidratação, e 80% com o catalisadores suportados preparados via calcinação. O experimento foi realizado com um peso de catalisador (CaO) de 5% e uma razão molar de metanol /óleo de 12: 1; a temperatura de reação foi de 65°C e o tempo de reação foi de 1h. A pesquisa comprovou que a maior área superficial e alcalinidade do catalisador influenciaram na atividade do catalisador e levaram ao aumento do rendimento do biodiesel.

Para a produção de biodiesel, a pesquisa pioneira nesse campo usando nanopartículas magnéticas foi relatada por Dantas *et al.* (2012, 2013). Tendo relatado resultados promissores, outros pesquisadores têm explorado o uso de nanopartículas magnéticas na produção de biodiesel. Por exemplo, Zhang *et al.*, (2014) sintetizaram CaO/CoFe₂O₄ e testaram a transesterificação do óleo de soja em biodiesel. Os autores relataram desempenho catalítico aprimorado para o catalisador quando comparado ao CaO/ZnFe₂O₄ e CaO/MnFe₂O₄, com um rendimento em biodiesel de 87,4% para o CaO/CoFe₂O₄. Como relatado na pesquisa dos autores o bom desempenho catalítico do óxido de cálcio (CaO), um catalisador heterogêneo que vem oferecendo vantagens, além de boa disponibilidade no mercado e baixo custo.

2.11 Classificação de materiais magnéticos

Os materiais magnéticos são divididos em grupos distintos, de acordo com o comportamento magnético. A classificação destes materiais é definida pela extensão da interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons dos materiais sólidos com o campo ou corrente magnético aplicado. Estes materiais podem ser classificados como diamagnéticos,

paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos (BONGERS, STUYTS, GROENOU, 1968).

De acordo com (OTHMER, 1983; BASSALO, 1994), os materiais diamagnéticos podem apresentar força de repulsão ao campo aplicado, pois são fracamente magnetizados no sentido oposto à fonte. A intensidade da resposta ao campo aplicado a eles é muito pequena, estando relacionada a pequenas correntes que são geradas no interior do material, criando seu próprio campo magnético em oposição ao campo aplicado, já os materiais paramagnéticos se magnetizam no sentido do campo magnético aplicado, com intensidade de magnetização proporcional a ele. Os efeitos destes materiais só são observados em temperaturas muito baixas ou em campos magnéticos muito intensos (OTHMER, 1983).

Os materiais denominados como antiferromagnéticos apresentam, em seu estado natural, momentos magnéticos atômicos dispostos em um arranjo antiparalelo e de mesmo módulo, resultando em um momento magnético total nulo, dificultando a sua magnetização no sentido do campo magnético aplicado. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel, estes materiais tornam-se paramagnéticos (OTHMER, 1983).

Os materiais classificados como ferromagnéticos possuem seus dipolos magnéticos alinhados paralelamente. O fato dos seus dipolos estarem alinhados facilita muito a sua magnetização (OTHMER, 1983).

Contudo, materiais ferrimagnéticos apresentam dipolos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. O alinhamento em paralelo é mais intenso que o seu oposto resultando em um momento magnético substancial, que promove uma interação positiva com o campo externo aplicado. Estes materiais são facilmente magnetizados e apresentam características semelhantes ao dos materiais ferromagnéticos (BONGERS, STUYTS, GROENOU, 1968).

2.12 Força Magnética

As medições magnéticas em compósitos são realizadas utilizando diversas técnicas e dispositivos, como magnetômetros, balanças de suscetibilidade magnética, ou magnetômetros supercondutores altamente sensíveis (HTS-SQUID). Apesar de gerarem ótimos resultados, estes equipamentos são caros e limitados a centros de estudo que possuem grandes financiamentos. Um meio que pode ser utilizado para fazer análise de força magnética de um certo material, é o uso de uma balança analítica, acoplada a um

eletroímã ou ímã permanente, ligados a uma fonte, e um multímetro. Desta forma pode-se obter a força magnética a partir da redução de massa pela aplicação de um campo magnético (CARNEIRO *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2013).

Ao utilizar um sistema de magnetização balança analítica e um ímã, a força magnética aplicada ao material pode ser dada pela equação 1 (CARNEIRO *et al.*, 2003; CANO *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2013)

$$\overrightarrow{F_m} = (m \cdot \vec{V})\beta \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual:

F_m : Força Magnética

m : Massa do material

\vec{B} = Vetor Campo Magnético

Pela segunda lei de Newton, tem-se a Equação 2:

$$\overrightarrow{F_r} = m \cdot \vec{a} \quad (\text{Equação 2})$$

Na qual:

$\overrightarrow{F_r}$: Força Resultante

m : Massa do corpo

\vec{a} : Aceleração do corpo

E se tratando de corpos sujeitos à força da gravidade (Equação 3):

$$\vec{P} = m \cdot \vec{g} \quad (\text{Equação 3})$$

Na qual:

\vec{P} : Força Peso

m : Massa do corpo

\vec{g} : Aceleração da gravidade

Para um sistema onde o ímã está localizado sobre a amostra, tem-se que o peso do material elevado pelo campo magnético é igual à força magnética, logo tem-se a Equação 4:

$$\overrightarrow{Fm} = \vec{P} = \Delta m \cdot \vec{g} \quad (\text{Equação 4})$$

Na qual:

\overrightarrow{Fm} : Força magnética

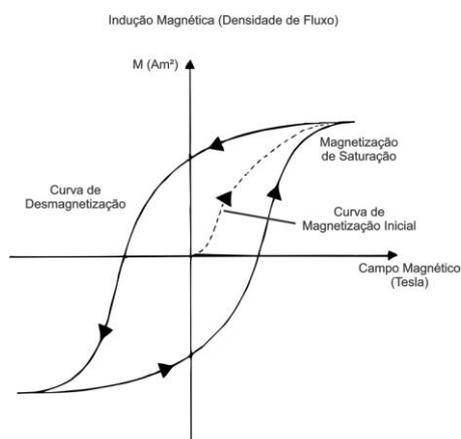
\vec{P} : Força peso

Δm : Variação de massa do material

\vec{g} : Aceleração da gravidade

Segundo (AZUMA, 2018) quando aplica-se um campo magnético a um material magnético que está no seu estado desmagnetizado, o valor do campo magnético começa a aumentar a partir da origem, atingindo a indução magnética de saturação e segue um ciclo fechado irreversível, chamado ciclo de histerese, como apresentado na Figura 9 Este fenômeno é típico de um material ferromagnético, pois quando o material é submetido a um campo magnético os domínios se rearranjam (SUNG & RUDOWICZ 2003; SILVEIRA *et al.* 2004).

Figura 9 - Curva de histerese para medidas de campo magnético.

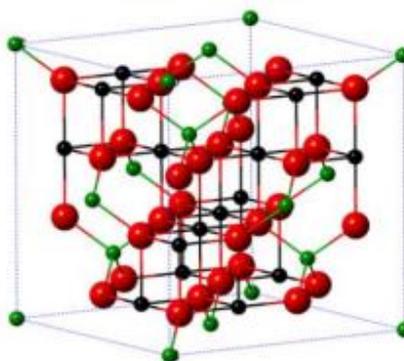


Fonte: adaptado de SUNG & RUDOWICZ (2003)

2.13 Magnetita

Segundo JEONG et al. (2007) a magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético negro, apresenta-se como uma ferrita de fórmula química $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ constituído por Fe^{2+} e Fe^{3+} . Trata-se do óxido magnético bastante importante da natureza, estando presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, sendo rara a sua ocorrência na forma pura. O formato cristalino da magnetita é cúbica do tipo espinélio invertido e a célula unitária composta por oito íons Fe^{2+} , situados no sítio tetraédrico (sítio A). Já o sítio octaédrico (sítio B), possui oito íons Fe^{2+} e oito íons Fe^{3+} , como mostrado na representação da Figura 10 (BLANEY, 2007; SU; HE; SHIH, 2016).

Figura 10: Estrutura cristalina da magnetita: as esferas pretas representam Fe^{2+} , verdes: Fe^{3+} e vermelhas: O^{2-} .



Fonte: WU *et al.* (2015).

O comportamento magnético da Fe_3O_4 levou a estudos nas mais diversas áreas de pesquisas tecnológicas com propriedades eletromagnéticas peculiares e várias aplicações promissoras como, por exemplo, em ferrofluidos (Ghasemian *et al.*, 2015), tratamento de hipertermia (Singh *et al.*, 2015), ressonância magnética (Qu *et al.*, 2015), na catálise combinam uma reatividade interessante com um modo de recuperação fácil, econômico e ambientalmente vantajoso (Veisi *et al.*, 2015), dispositivos magnéticos (Ge *et al.*, 2013), carreador de fármacos (Wang *et al.*, 2013), entre outros.

Algumas técnicas têm sido utilizadas para preparar nanoestruturas de magnetita (Fe_3O_4), incluindo o método da coprecipitação (Iqbal *et al.*, 2013), precipitação hidrotérmica (Isfahani *et al.*, 2013), e síntese sol-gel (Ali *et al.*, 2014). Neste trabalho foi utilizado o método de coprecipitação, por ser uma técnica que apresenta fácil execução em laboratório e produz partículas superparamagnéticas (LAURENT, 2008). De acordo com Martinez, a coprecipitação ocorre em temperaturas entre 20°C e 90°C, o controle da morfologia é regular e o rendimento da reação é alto (MARTINEZ, 2013). O pH ideal para a síntese de magnetita em temperatura ambiente é de 10 – 13, onde a razão molar entre ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) das partículas de magnetita é de 1: 2 (Mascolo *et al.*, 2013).

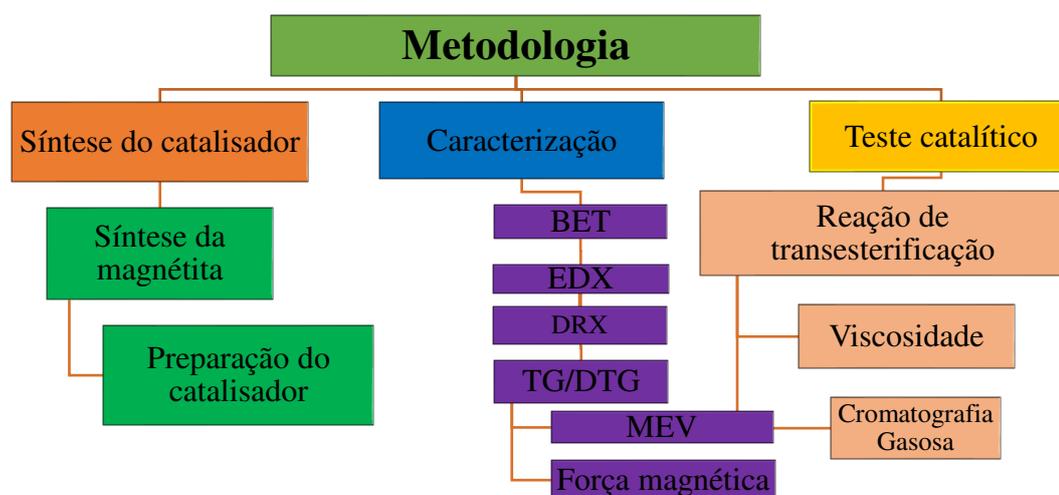
O método de coprecipitação é baseado em misturar cátions e ânions em proporções que excedam o produto de solubilidade (COSTA, 2013, apud ZANETTI, 2007), dessa forma ocorre uma mudança no pH da solução, aquosa ou não, quando o ânion responsável pela formação do sal insolúvel é adicionado. Nesse momento, ocorre a precipitação. Durante esse processo, a fase da nucleação ocorre e predomina, um grande número de pequenas partículas é reduzido. (COSTA, 2013, apud PESSOA, 2005)

Em presença de baixos campos magnéticos externos, nanopartículas de magnetita em pó tendem a se orientar com alta saturação de magnetização pelo campo magnético. Ao se distanciar do campo magnético, o material perde a magnetização adquirida. Essa propriedade é característica de materiais superparamagnéticos (HOLLAND & YAMAURA, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental foi dividida em três etapas: síntese do catalisador, caracterização (Adsorção física de nitrogênio; Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX); Difratometria de Raios X (DRX); Análise térmica (TG/DTG), Força magnética e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)) e os testes catalíticos. A Figura 11, mostra o fluxograma da metodologia proposta.

Figura 11: fluxograma



Fonte: Autoria própria (2021)

A Tabela 2 apresenta os reagentes utilizados na síntese da magnetita (Fe_3O_4) e sua impregnação com óxido de cálcio comercial (CaO), além dos reagentes utilizados nos testes catalíticos.

Tabela 2- Reagentes Utilizados nos experimentos.

Reagentes	Procedência	Pureza
Cloreto Férrico (FeCl_3)	Êxodo científica	98%
Iodeto de potássio (KI)	Dinâmica Química	99%
Hidróxido de Amônio (NH_4OH)	Dinâmica Química	25%
Óxido de cálcio Comercial (CaO)	Cinética Reagentes	95%
Óleo de soja Comercial ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$)	Soya	
Metanol (CH_3OH)	Synth	100%

Fonte: Autoria própria (2021)

3.1 Síntese da Magnetita

Adaptado de (Khalil, Mutasim I., 2015) as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram preparadas por coprecipitação, usando uma mistura de cloreto de ferro III (FeCl_3), com uma solução de iodeto de potássio (KI), em uma relação de molar de 3:1. Em vez de usar dois precursores de ferro, que são Fe (III) e Fe (II) misturados na proporção molar de 2:1 para a preparação da magnetita, pode-se começar com apenas uma solução aquosa de sal de ferro (III) e reduzi-la pelo iodeto de potássio para manter a proporção molar apropriada de acordo com as equações 5 e 6.

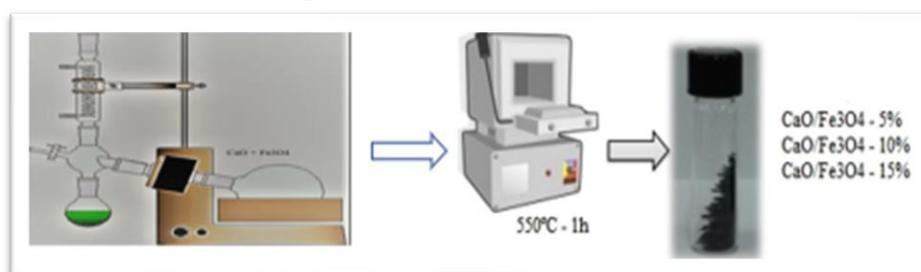


A solução de cloreto de ferro III (0,119 mol/L) e a solução de Iodeto de potássio (0,0396 mol/L) foram misturadas e colocadas em capela de exaustão, sob agitação magnética, a temperatura ambiente, até atingir o equilíbrio por 1h, ou seja, até todo iodo precipitar. Em seguida foi realizada uma filtração, retendo todo o iodo no papel de filtro. O volume total do filtrado foi hidrolisado usando uma solução de hidróxido de amônio a 25 %, que foi adicionada gota a gota com agitação contínua até alcançar pH variando entre 9-11, e a precipitar completamente a magnetita. A magnetita foi lavada várias vezes com água deionizada e posteriormente filtrada e seca a uma temperatura de 100 °C em estufa por 16h. Após esse processo a amostra foi macerada utilizando um almofariz, no qual foi posteriormente armazenada para as próximas etapas.

3.2 Preparação do catalisador CaO/Fe₃O₄

Para essa etapa de preparação do catalisador foi tomado como referência, a metodologia descrita por Shengyang *et al.*, (2011). A magnetita (Fe₃O₄) foi utilizada como suporte para a impregnação do óxido de cálcio pelo método de impregnação via úmida. Para tal, o catalisador (CaO) obtido comercialmente foi dissolvido em água em diferentes proporções 5; 10; 15 e 20 %, acrescentando assim o suporte, resumidamente foi feito 5g de cada catalisador, onde misturou-se 0,25; 0,5 0,75 e 1g de CaO com 4,75; 4,5; 4,25 e 4g de Fe₃O₄. Em seguida a suspensão foi colocada em balão de fundo redondo acoplado ao evaporador rotativo, onde se manteve sob agitação constante por 5h, numa temperatura de 105°C, até completa evaporação do solvente (água), como mostra a Figura 12. Então, o material foi recolhido e macerado utilizando um almofariz. Posteriormente foi realizado o processo de calcinação a 550 °C por 1h, e por fim as amostras foram submetidas as caracterizações.

Figura 12: Representação esquemática da preparação dos catalisadores pelo método de impregnação via úmida.



Fonte: Autoria própria (2021).

3.3 Caracterização dos materiais

3.3.1 Caracterização textural por adsorção física de nitrogênio

A análise da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção física de nitrogênio desenvolvido visando obter a área superficial específica do material analisado. A partir de isotermas de adsorção de gases é possível obter as características texturais (Brunauer; Emmet; Teller, 1938)

As análises foram realizadas em um Analisador de adsorção de nitrogênio de marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e, no do Centro de Laboratórios de Química Multiusuários - CLQM, na Universidade Federal de Sergipe.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 7:(REED,1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t S_{BET}} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, o D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g), D_t é densidade teórica ($5,17 \text{ g/cm}^3$) e 6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato considerados esféricos e sem rugosidade. O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH). Os resultados das análises foram apresentados em tabelas e na forma gráfica (isotermas).

3.3.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

As amostras de catalisadores foram caracterizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva em equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX- 720/800HS, equipado com um tubo gerador de raios X de ródio, um detector de silicone, um colimador de 10 mm e sistema de resfriamento com nitrogênio líquido. A faixa de trabalho variou entre os átomos Na-Sc (15 kV) e Ti-U (50 kV) compreendendo um intervalo de átomos com número atômico de 11-92, com tempo de análise total de 100 s, operando na forma quali-quantitativa. O equipamento foi calibrado utilizando padrão de referência composto de liga metálica com Cr=18,395%, Mn=1,709%, Fe=70,718%, Ni=8,655%, Cu=0,278% e Mo=0,245%. Nas análises um filme da amostra é formado entre folhas de filme de polipropileno (espessura 0,05 mm). Para as análises, foi utilizado o filme de polipropileno (0,05 mm) para adaptação na parte inferior da porta amostra, posteriormente foi adicionada uma pequena quantidade da amostra para cobrir o filme e o porta amostra será fechado com o filme na parte superior. Após isso a amostra foi colocada no equipamento onde um feixe de Raios X excita os elétrons de valência dos átomos, no

qual, esses ao retornarem ao estado fundamental emitem radiação de Fluorescência de Raios-X que são receptadas em um detector seletivo para um comprimento de onda específico.(JENKINS, 1999).

3.3.3 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios – X foi utilizada para a identificação da fase característica de CaO, Fe₃O₄ e dos catalisadores CaO/Fe₃O₄. O diâmetro médio do cristalito, foi determinado através da equação de Scherrer.

$$D = \frac{(k\lambda)}{(\beta(2\theta) \cdot \cos\theta)}, \quad (\text{Equação 8})$$

Na qual:

D = diâmetro médio da partícula

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas)

λ = comprimento de onda da radiação = 0,15406 nm

β = largura à meia altura do pico majoritário.

O aparelho utilizado foi um Bruker D8 Advance equipado com tubo de cobre, fenda Soller e detector linear ultra rápido LynxEye, operando a 40 kV e 40 MA. Os perfis foram adquiridos entre 10 e 80 graus, com passos de 0,02°/s de aquisição.(Buhrke, *et al.*, 1998)

O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório multiusuário de técnicas Analíticas-(FAGEO), localizado na Universidade Federal de Mato Grosso.

3.4.4 Análise Térmica (TG/DTG)

A técnica usada para análise dos catalisadores foi a análise termogravimétrica (TG) seguida de análise diferencial (DTG). Essa técnica foi utilizada para detectar a perda de massa dos componentes dos catalisadores quando submetidos ao aquecimento de forma controlada.

O equipamento utilizado nas análises foi da marca TA instruments, usando cadinho de alumina, com taxa de aquecimento de 20 °C/min até 800 °C, em atmosfera de argônio com vazão de 50 mL/min. As análises foram realizadas no laboratório de filmes (labfilm) do centro energias alternativas e renováveis (CLEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de verificar a morfologia e distribuição de tamanho de partícula. Para a preparação das amostras foram utilizados cerca de 20 mg dos catalisadores suportados, dispersos em acetona e submetidos a ultrassom durante 30 min. Em seguida foram colocadas algumas gotas do sobrenadante sobre um porta amostra de alumínio até se observar a deposição do sólido, esperou-se a completa evaporação do solvente para que as amostras fossem submetidas a metalização.

A análise foi realizada em um microscópio eletrônico (FESEM, Carl Zeiss, Supra 35-VP Model), equipado com detector Bruker EDS (XFlash 410-M). Localizado no laboratório de caracterização estrutural do departamento de engenharia de materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

3.4.6 Determinação da Força Magnética

A medida da força magnética foi realizada através da metodologia desenvolvida por SOUZA JR *et al.* (2013), com pequenas adaptações, como apresentado na Figura 13. Esta configuração compreende uma bobina acoplada a uma balança analítica (modelo: AY220), uma fonte de tensão (Digital – Nadal - CC da marca CIDPEPE), conectada a um multímetro

(MD-6111 da marca ICCEL) e um porta amostra. Dentro da balança foi medida a massa de um material particulado com a ajuda de um porta amostra, variando a corrente aplicada e determinando a variação da massa do material.

Figura 13: Aparato experimental de Medição de Força Magnética.

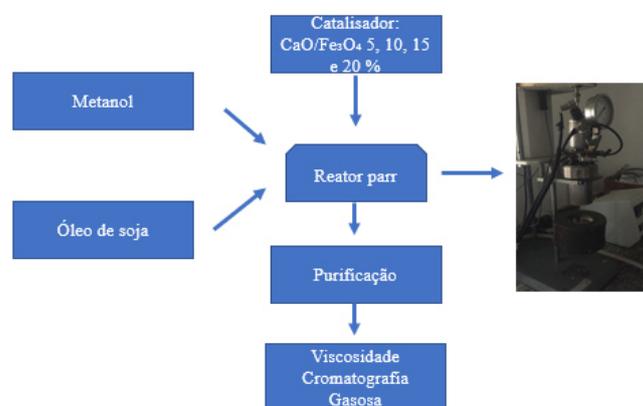


Fonte: Autoria própria (2021)

3.5 Testes Catalíticos

As reações foram realizadas usando sistema pressurizado composto por um reator de Parr, modelo 4561 do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 300 mL e pressão máxima de trabalho de 200 bar. O equipamento possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. O reator Parr e representação esquemática dos testes catalíticos são apresentados na Figura 14.

Figura 14: Representação esquemática dos experimentos de produção de biodiesel



Fonte: Adaptado de Felix (2016)

Foi utilizado como referência para escolher as condições para os testes catalíticos, o estudo promovido por (Chingakham *et al.*, 2019). A síntese do biodiesel foi realizada a partir de metanol e óleo de soja com uma razão em molar de 12:1, além dos diferentes catalisadores que foram anteriormente preparados e caracterizados. Esses catalisadores foram utilizados na realização dos experimentos de testes catalíticos em uma concentração de 3% m/m em relação a massa do óleo.

Os catalisadores, antes do teste catalítico foram aquecidos em estufa a 100 °C durante 1,5 h para retirada de umidade. Em seguida, após resfriado, a mistura reacional óleo de soja e metanol e catalisador foram colocados no reator PARR, que foi aquecido a 65 °C , sob agitação, com uma velocidade de 450 rpm.

Os produtos dos testes catalíticos foram separados através de um meio externo (ímã) e centrifugados por 15 minutos com 7500 rpm de rotação para a separação de alguns vestígios de catalisadores que ficam no meio reacional, em seguida, transferidos para um balão de decantação, onde foram lavados a 80 °C, e posteriormente colocados em estufa a 100 °C por 30 minutos. Caracterizados por cromatografia gasosa e determinação da viscosidade. (KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K., 2006).

3.6 Caracterização do biodiesel

3.6.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÉSTERES POR GC-FID

As análises quanto ao teor de ésteres formados no produto reacional, foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (Flame Ionization Detection), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetall “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10°C/min. O gás de arraste empregado foi o H₂ de alta pureza.

O preparo das amostras para cromatografia consistiu-se na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 µL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O cromatógrafo pertence ao LabSMaC / UFCG.

3.6.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática representa a força necessária para que o líquido escoe, ou seja, é a medida da resistência interna ao escoamento de um líquido relacionada ao tempo que este líquido levará para passar por um capilar, sob determinada temperatura. É o produto do tempo, expresso em segundos, por uma constante (fator do tubo), cuja análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D445, utilizando banho da Julabo, modelo V18, a temperatura de 40 °C e o viscosímetro capilar de vidro Cannon Fenske. O cálculo da viscosidade é dado pela equação 1:

$$v = C \times t \quad (\text{Equação 10})$$

Na qual:

v = viscosidade cinemática (mm² s⁻¹);

C = constante capilar do viscosímetro (mm² s⁻²); t = tempo (s).

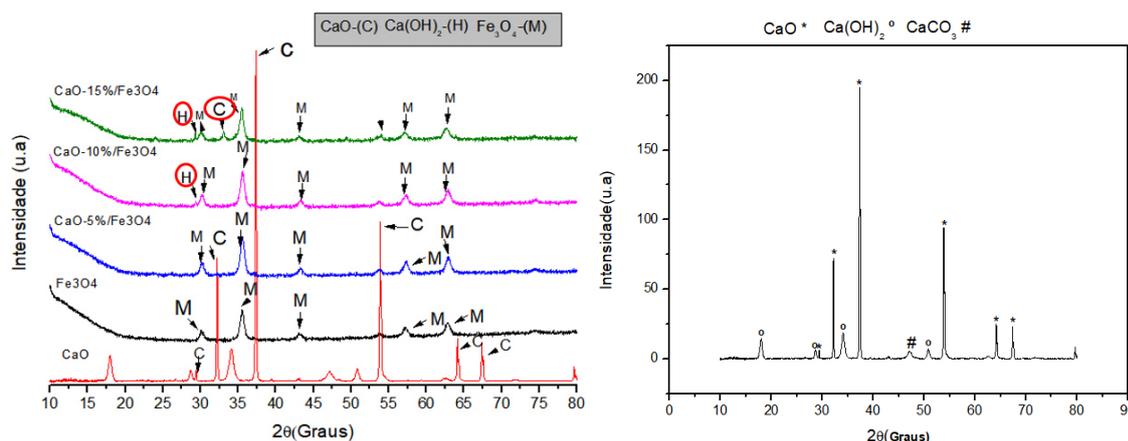
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Difratometria de raio X (DRX)

As Figuras 15 e 16, ilustram os difratogramas de raios X dos catalisadores suportados $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5, 10, 15 e 20 %), do óxido do cálcio (CaO) e do suporte magnético (Fe_3O_4). As fases cristalinas das amostras desses catalisadores foram identificadas mediante a comparação com as fichas cristalográficas padrão de difração de raios X, do banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (ICSD).

Figura 15 e 16: Difratomogramas da Fe_3O_4 e $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5, 10 e 15 %) e CaO comercial.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 15, a comparação dos padrões de DRX dos catalisadores impregnados mostrou que, ao aumentar a proporção de óxido de cálcio nas amostras, os picos relacionados ao CaO tornaram-se mais nítidos. Isso é observado, quando ocorre uma pequena modificação na estrutura do catalisador de $\text{CaO}10\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{CaO}15\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$, indicada pela presença dos picos de difração referentes ao CaO com pouca intensidade. A presença de picos referentes ao óxido de cálcio (CaO), se encontra na posição de pico referente ao ângulo de $2\theta=33^\circ$. No catalisador $\text{CaO}5\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$ não é possível observar tal pico. Também apresentaram picos referentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no ângulo $2\theta=29,2^\circ$, o que já é esperado devido a rápida hidratação deste tipo de material ao entrar em contato com o ar

para o sistema de 15 %, já para o sistema de 10 %, como observado no sistema de 15% apareceu novamente o pico referente ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, se encontra no ângulo de $2\theta = 29,4^\circ$, assim como é relatado por FARIDEH. S.K. e HOSSEIN E., (2018). O catalisador CaO sendo instável e higroscópico por natureza, tende a se converter em uma forma estável. Han et al., (2011) relataram o benefício da formação de hidróxido de cálcio que aumenta o rendimento de biodiesel. As moléculas de água adsorvidas inicialmente na superfície do catalisador de óxido metálico formam o hidróxido de metal (OH^-) que ajuda a aceitar um próton do metanol para gerar o metóxido (CH_3O^-).

A amostra $\text{CaO} 5\% / \text{Fe}_3\text{O}_4$ apresenta um perfil de difração similar ao da Magnetita, mas em contrapartida as análises químicas de EDX e EDS comprovam que há óxido de cálcio nesse catalisador. A explicação pode ser dada pela pouca quantidade de óxido de cálcio impregnado.

A amostra de CaO comercial cujo difratograma característico está apresentado na Figura 16. Os picos referentes ao óxido de cálcio são mais intensos e bem definidos por ser a fração predominante na amostra pura, no entanto devido ao material ser higroscópico e ter entrado em contato com o ar, houve hidratação e carbonatação, como pode-se observar nos picos referentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (carta JCPDS 72-0156), e CaCO_3 (carta JCPDS 85-1108), tal comportamento já é esperado nesse reagente conforme relatado por Tang *et al.* (2011). O difratograma mostra-se também que os picos em ($2\theta = 32,8^\circ$), ($2\theta = 37,45^\circ$) e ($2\theta = 54,01^\circ$), indica o óxido de cálcio (CaO) bem fino, e bem cristalino, como observados.

A Figura 17 apresenta o difratograma do catalisador impregnado a 20%, mostrando a eficácia da impregnação do óxido de cálcio a 20% na magnetita.

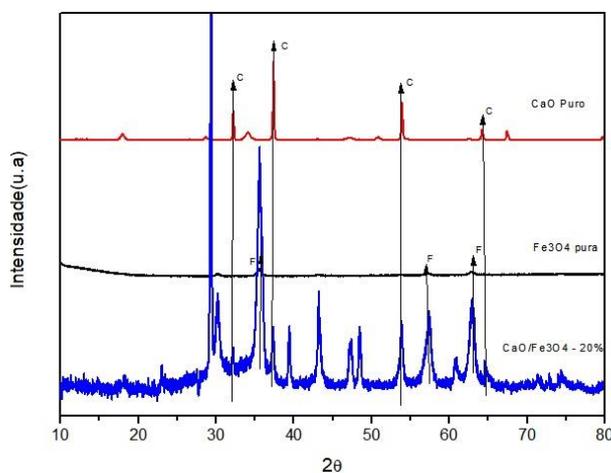


Figura 17. DRX do Catalisador CaO , suporte (Fe_3O_4) e $\text{CaO} 20\% / \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Os picos referentes a oxido de cálcio, no catalisador de 20%, são observados nos ângulos de 32,38; 37,58; 54,12; e 64,39 °. Comprovando que a impregnação foi eficiente. Já nos ângulos 30,42; 56,94 e 63,28 °, mostram os picos referentes ao suporte magnético no catalisador.

Sabe-se que uma partícula é formada por vários cristalitos, como mostra a Tabela 3, tem-se os valores de diâmetro de partícula (DBET), comparando esses dois resultados para todas as amostras, verifica-se que as amostras são policristalinas.

Tabela 3: Ângulo de difração do pico de maior intensidade de cada amostra, tamanho de cristalito(nm) e Diâmetro de partícula (nm) para os diferentes materiais.

Materiais	$2\theta(^{\circ})$	Tc (nm)	DBET(nm)
CaO	37,4	47,05	>100
Fe ₃ O ₄	35,6	10,50	27
CaO/Fe ₃ O ₄ – 5%	35,5	11,85	24
CaO/Fe ₃ O ₄ – 10%	35,6	10,51	61
CaO/Fe ₃ O ₄ – 15%	35,5	10,50	20

Fonte: Autoria própria (2021).

Vale ressaltar que os sistemas CaO/Fe₃O₄ a (5, 10 e 15 %) foram calcinados na mesma temperatura de 550 °C por 1h, houve apenas variação de adição de oxido de cálcio, possivelmente fazendo com que não houvesse variação significativa no tamanho dos cristais.

4.1.2 Análise Textural de Adsorção Física de Nitrogênio

A Figura 18 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ como resultado da caracterização textural das amostras (A) Fe₃O₄ e (B) CaO5%/Fe₃O₄.

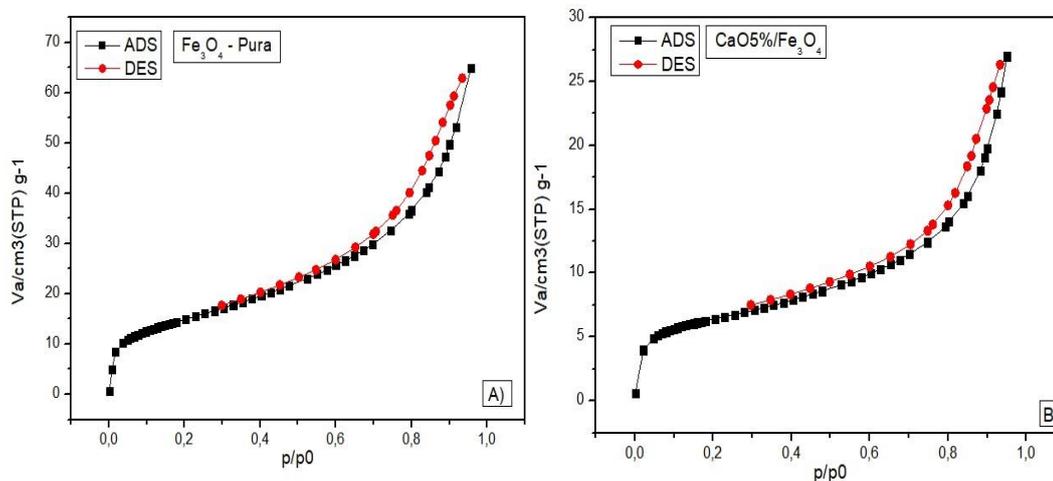
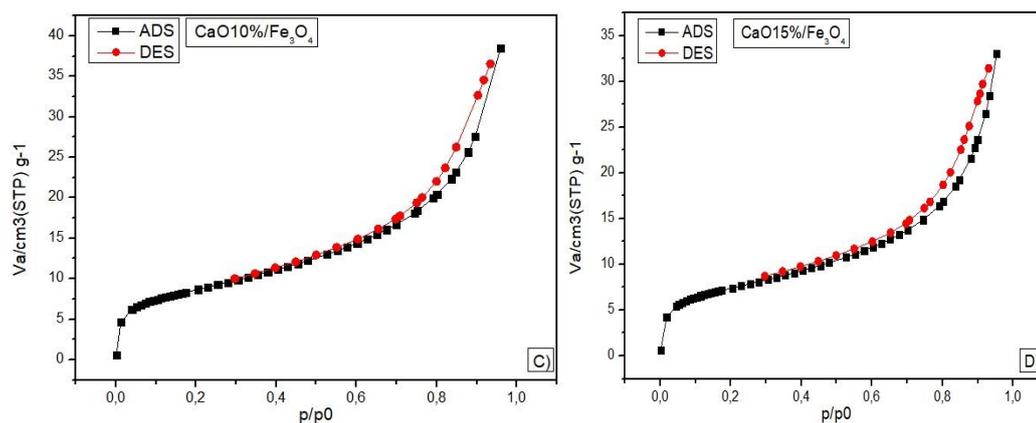


Figura 18: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ de (a) Fe₃O₄ e (b) CaO5%/Fe₃O₄.

As isotermas da amostra de Fe₃O₄ (Figura 18a) apresenta um perfil de isoterma do tipo IV definido pela IUPAC, caracterizando assim um processo de adsorção que ocorre em materiais mesoporosos. Quando comparado com a isoterma da amostra CaO5%/Fe₃O₄ (Figura 18b) percebe-se que não houve aumento de histerese.

Figura 19: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores de (a) CaO10%/Fe₃O₄ e (b) CaO15%/Fe₃O₄.



As isotermas da Figura 19 também apresentaram um perfil de isoterma do tipo IV, mostrando ser um material mesoporoso. Porém diferente da (Figura 18b), a isoterma da amostra CaO10%/Fe₃O₄ (Figura 18c) Quando comparado com a isoterma da amostra CaO15%/Fe₃O₄ (Figura 19d) percebe-se que houve uma pequena diminuição de histerese que é característica de materiais mesoporosos (Allothman, 2012). O comportamento da

isoterma do sistema de CaO15%/Fe₃O₄ que é bem parecido com (18b), mostra um pequeno aumento em comparação com os demais, possivelmente devido ao aumento da área de superfície, como relatado por (Chingakham *et al.*, 2019). A Tabela 4 comprova através do Diâmetro de poro que o material é mesoporoso, onde seu tamanho se encontra entre 2nm<D<50nm.

Tabela 4: Área superficial específica (S_{BET}), Diâmetro de poro (Å) e volume de poro ($C^2.g^{-1}$), para as diferentes amostras.

AMOSTRAS	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	(Å)	($C^2.g^{-1}$)
Fe ₃ O ₄	54,3	36,8	0,06
CaO5%/ Fe ₃ O ₄	23,4	35,5	0,04
CaO10%/ Fe ₃ O ₄	31,3	31,7	0,02
CaO15%/ Fe ₃ O ₄	27,1	35,4	0,05

Fonte: Autoria própria (2021).

Com base nos resultados de área superficial específica mostrados na Tabela 5, a grande área de superfície da Fe₃O₄ pura na temperatura de calcinação de 550 °C foi de 54,3 m²/g.

O fechamento dos poros da magnetita por cristais de CaO causa uma diminuição na área de superfície do catalisador. Portanto, a magnitude da área de superfície do catalisador obtido devido à possibilidade possivelmente de CaO não ser uniformemente distribuída entre os poros e superfícies de magnetita na impregnação. Conforme (Helwani *et al.*, 2020)

De uma maneira geral, as amostras não apresentaram variações significativas de diâmetro de poro, estando esta característica superficial sugerindo a formação de materiais mesoporosos, de acordo com os valores estabelecidos pela IUPAC para diâmetro de poros em estruturas sólidas: diâmetro menor do que 2 nm, entre 2 nm e 50 nm, e superior a 50 nm são chamados de microporos, mesoporos e macroporos, respectivamente (Michot *et al.*, 2013; Alothman, 2012)

As histereses existentes nas amostras mostram um indicativo de que as amostras possuem perfil do tipo IV, sendo assim mesoporosos.

4.1.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 5 apresenta as determinações de teor de óxido de cálcio e magnetita em todos os catalisadores suportados com magnetita (Fe_3O_4). Os resultados mostram que os valores determinados experimentalmente foram próximos aos teóricos. As diferenças observadas podem ser justificadas por erros intrínsecos da determinação, possíveis perdas durante a etapa de impregnação do suporte e posterior secagem.

Tabela 5: Teor de CaO e Fe_3O_4 nos catalisadores $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5%;10% e 15%).

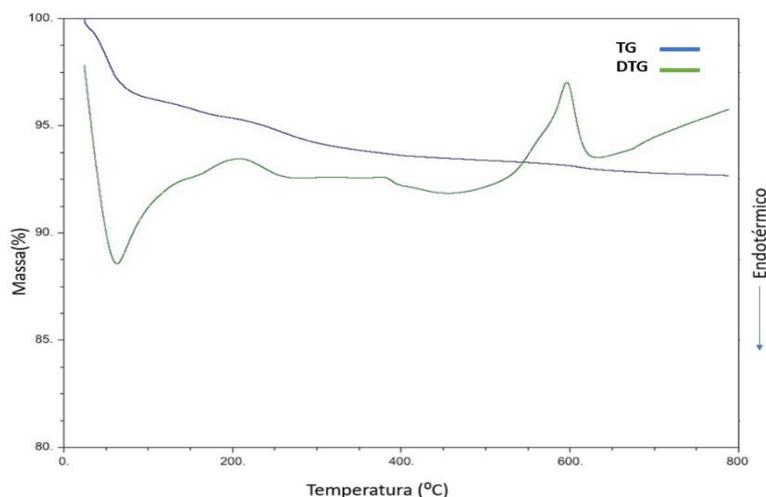
Catalisadores	Teor nominal(% m/m)	Teor exp. (% m/m)	Impurezas(%)
Fe_3O_4	100	96,559	Cl=2,914;MnO=0,302; K ₂ O=0,224
CaO5%/ Fe_3O_4	5	4,212	Cl=2,599;MnO=0,229; K ₂ O=0,197;SrO=0,025
CaO10%/ Fe_3O_4	10	8,898	Cl=2,839;MnO=0,276 ;K ₂ O=0,220;SrO=0,03 7
CaO15%/ Fe_3O_4	15	16,848	Cl=3,119;MnO=0,265; K ₂ O=0,155;SrO=0,060

Fonte: Autoria própria (2021).

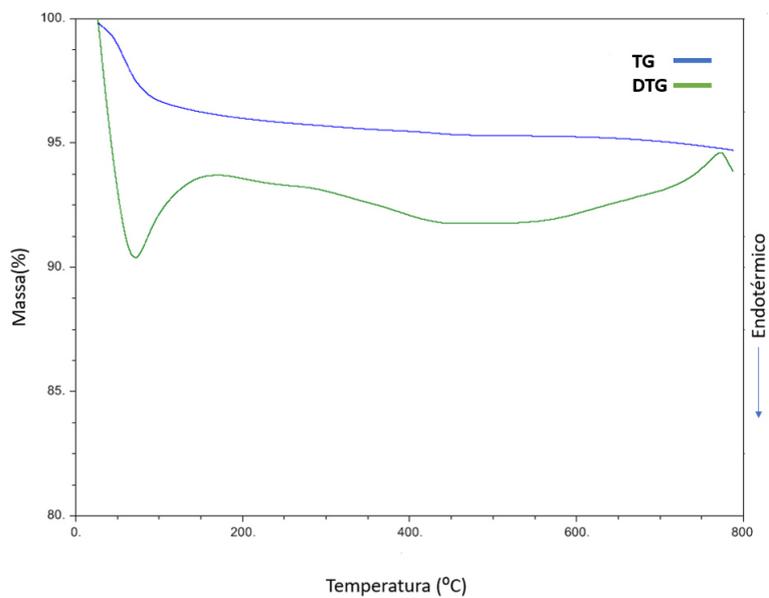
4.1.4 Análise Térmica (TG/DTG)

As Figuras 20 a 22 exibem os resultados da análise térmica por TG e DTA realizadas nos catalisadores ($\text{CaO}5\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{CaO}10\%\text{Fe}_3\text{O}_4$), e no suporte (Fe_3O_4)

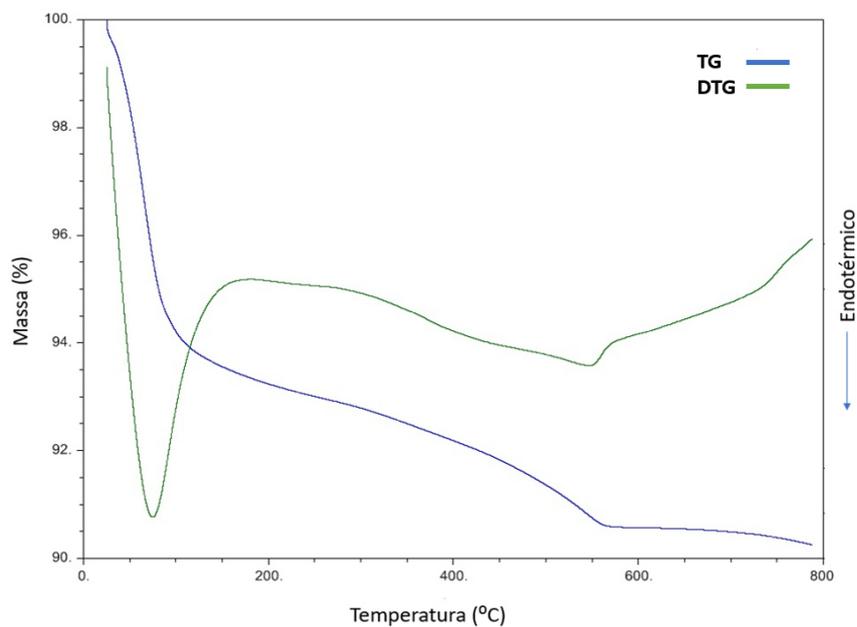
Figura 20. Curvas TG e DTG da magnetita pura (Fe_3O_4).



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 21. Curvas TG e DTG do catalisador($\text{CaO}5\%\text{Fe}_3\text{O}_4$).

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 22. Curvas TG e DTG do catalisador($\text{CaO}10\%\text{Fe}_3\text{O}_4$)

Fonte: Autoria própria (2021).

Nas curvas de DTA observa-se ocorrência de um pico endotérmico nas temperaturas compreendidas entre 50 e 150 °C, mostrando um processo típico de desidratação.

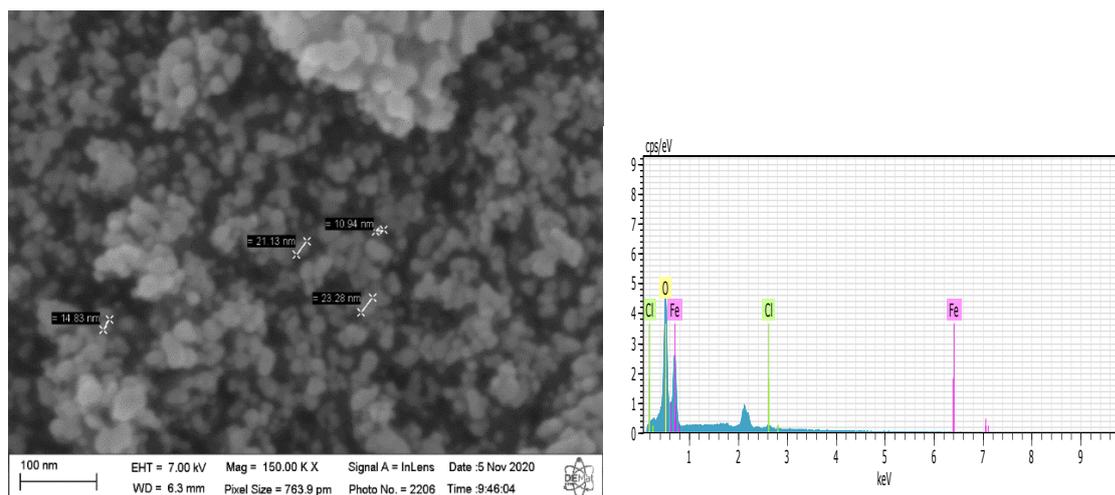
Segundo (SILVEIRA *et al.*, 2014) a hematita (Fe_2O_3) na temperatura a partir de 380 °C começa a se reduzir em magnetita (Fe_3O_4). Pode-se observar na Figura 20, o gráfico DTG da magnetita pura, que há uma mudança de comportamento, onde a formação de um pico exotérmico entre as temperaturas de 450 e 650 °C, sugere-se a modificação estrutural da amostra sintetizada.

A curva de TG da Figura 22 apresenta dois eventos, um a 50 – 125 °C, associado à perda de água dos cristais, e outro a 150 – 575 °C, que pode ser atribuído à decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os resultados da análise térmica sugerem que a melhor temperatura de calcinação do catalisador $\text{CaO}10\%\text{Fe}_3\text{O}_4$ está na faixa de 580-790 °C, assim como descreve (Shengyang *et al.*, 2011)

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

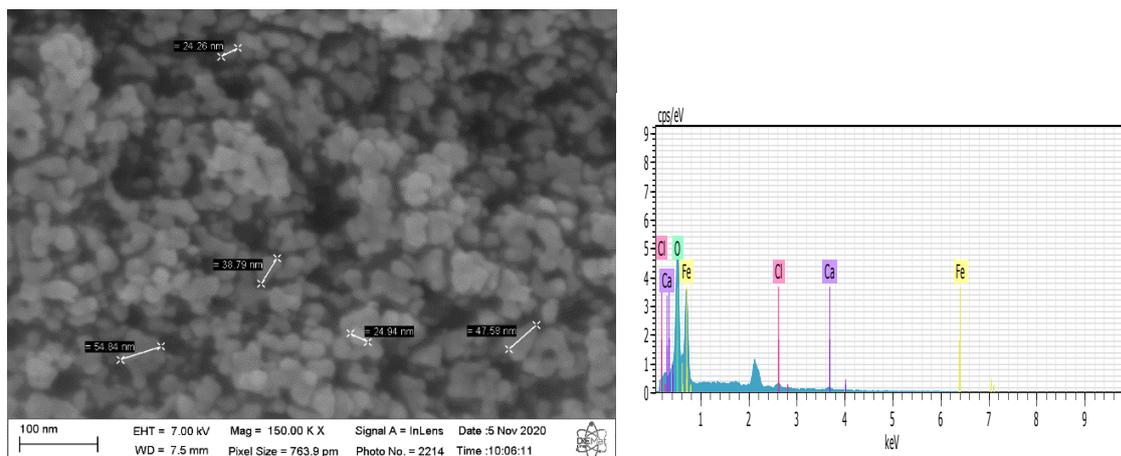
As microscopias de varredura juntamente com o EDS, das amostras de magnetita pura (Fe_3O_4), e dos catalisadores $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (5, 10 e 15 %) são mostradas nas Figuras 23 a 26 .

Figura 23 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra de Fe_3O_4 : (a) 100 nm aumento de 150.00k X. EDS obtida para a amostra de Fe_3O_4 .



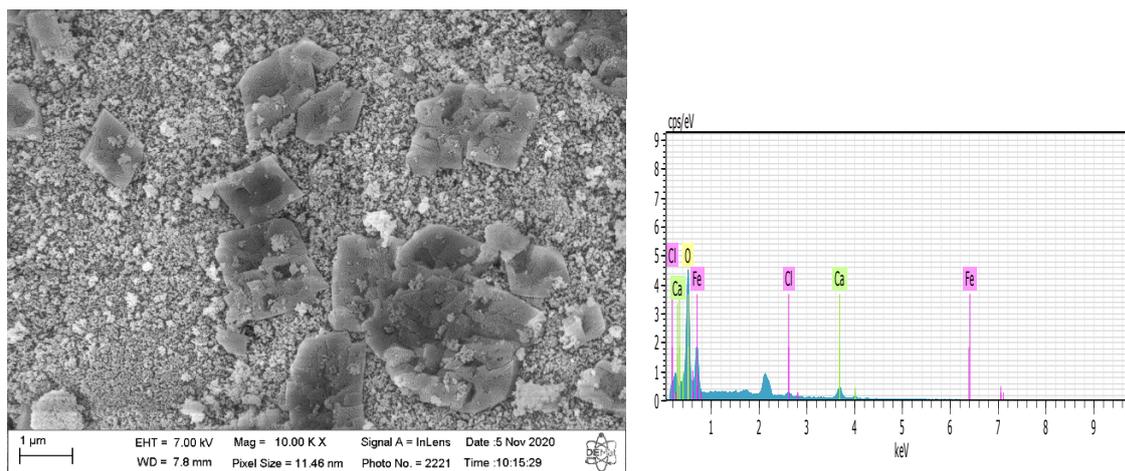
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 24 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO5%/Fe₃O₄: (b) 100 nm aumento de 150.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO5%/Fe₃O₄.



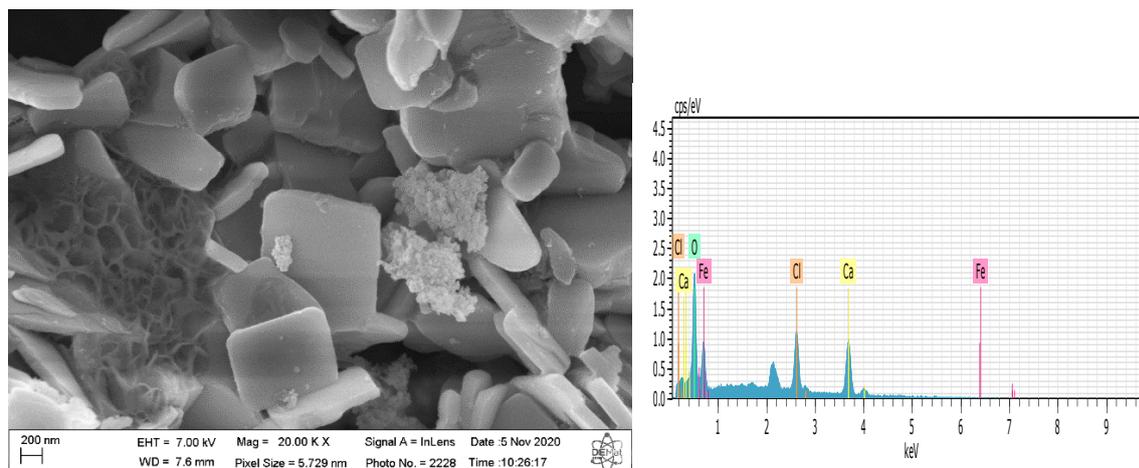
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 25 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO10%/Fe₃O₄: (c) 1µm aumento de 10.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO10%/Fe₃O₄.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 26 - Morfologias obtidas por MEV para a amostra de CaO15%/Fe₃O₄: (d) 200 nm aumento de 20.00k X. EDS obtida para a amostra de CaO15%/Fe₃O₄.



Fonte: Autoria própria (2021).

As micrografias mostraram que, os catalisadores obtidos por impregnação via úmida possuem tamanhos variados, e são constituídos por aglomerados com formato, tamanhos e estruturas esféricas irregulares. Os resultados complementares de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), confirmam a presença de elementos Ferro (Fe), Oxigênio (O), Cálcio (Ca), e cloro (Cl) nas amostras.

As Figuras 23 e 24 confirmaram a presença de partículas esféricas de magnetita (Fe₃O₄) na estrutura do catalisador calcinado com tamanhos variados. Resultados semelhantes foram apresentados por (Chingakham *et al.*, 2019).

Mediante as Figuras 23 a 26, ficou claro que estes aglomerados são formados por partículas pequenas ligadas por forças fracas (ou seja, as partículas estão apenas em contato umas com as outras, sem observar pré-sinterização) sendo, portanto, facilmente desaglomerados.

4.1.6 Força Magnética

A separação e recuperação do catalisador magnético são afetadas por sua força magnética. A Figura 27 mostra os catalisadores suspensos em água. Pesou-se (0,5015; 0,5020; e 0,5027g) dos catalisadores CaO/Fe₃O₄ (5, 10, e 15 %), após ficar em suspensão, as amostras foram colocadas em contato com um ímã por 15 minutos, posteriormente

retirou-se o excesso de água, segurando todo o catalisador com o imã, e em seguida as amostras foram colocadas para secar em estufa a 100 °C por 1 hora. Após esse procedimento as amostras foram pesadas novamente. Os resultados obtidos das novas massas recuperadas pelo imã foram as seguintes: (0,5015; 0,5017; e 0,5022g), tendo um percentual respectivamente (100; 99,95; e 99,91 %) de recuperação. Comprovando assim a eficácia de remoção do catalisador.

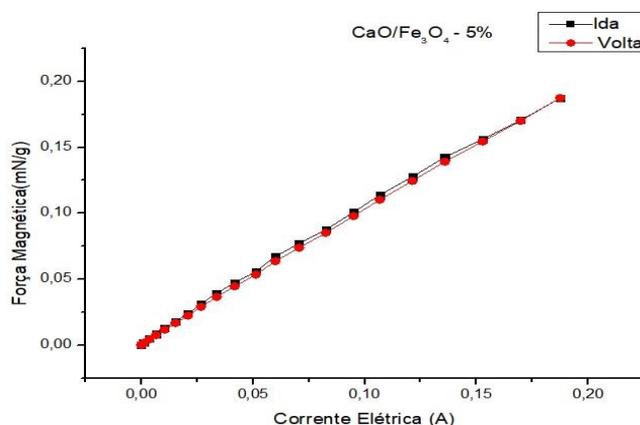
Figura 27: Teste de separação dos catalisadores CaO/Fe₃O₄ (5, 10 e 15 %) suspensas em água.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 28 apresenta a força magnética, para o catalisador suportado de 5%, onde percebe-se que o fenômeno de histerese das curvas ocorreu, mostrando assim que a curva de corrente de ida diferencia da curva de corrente de volta, concluindo que o sistema é estável pela pequena diferença das curvas.

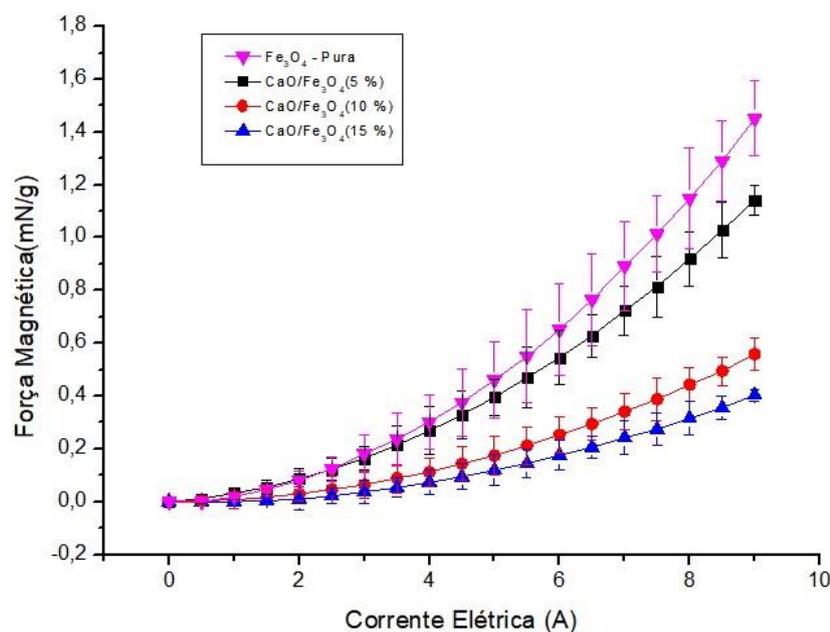
Figura 28: Curva de corrente elétrica pela força magnética para a amostra CaO5%/Fe₃O₄.



Fonte: Autoria própria (2021).

Já a Figura 29 mostra que o aumento da corrente elétrica aplicada produz um aumento na força magnética das amostras. Além disso, a força magnética das amostras, conforme esperado, também aumenta com o aumento da quantidade de magnetita utilizada na formulação. Vale ressaltar que o comportamento da curva para magnetita é coerente ao comportamento da maghemita medida por COSTA *et al.*, (2017), que utilizaram o mesmo aparato experimental.

Figura 29: Curva de força magnética pela corrente aplicada para as amostras de Fe₃O₄, CaO/Fe₃O₄ a (5,10 e 15%).



Fonte: Autoria própria (2021).

Como diagnosticado por SIREGAR *et al.* (2018) e observado na Figura 29, a concentração de magnetita tem grande influência nas propriedades magnéticas do compósito. Quanto maior a concentração do suporte, maiores serão as propriedades magnéticas. Outro fator que contribui para esse fenômeno é que quanto maior for a distância entre a amostra e o ímã, menor será a força magnética do material, como demonstrado por AGUIAR *et al.* (2009) e LOPES *et al.* (2010). Concluindo-se para este estudo, quanto maior for a camada de material não magnético, menores serão as propriedades magnéticas do material.

4.2 Caracterização do Biodiesel

4.2.1 Determinação Do Teor De Ésteres Por GC-FID

A técnica de Cromatografia Gasosa (CG) foi utilizada para determinar a conversão total dos ésteres metílicos dos produtos reacionais obtidos a partir dos testes de atividade catalítica dos catalisadores mostrados na Tabela 6.

A tabela 6 - apresenta os valores de teores de ésteres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos que foram quantificados por análise de cromatografia gasosa.

Identificação do catalisador	Quantidade de ésteres (%)	Quantidade de monoglicerídeos (%)	Quantidade de diglicerídeos (%)	Quantidade de triglicerídeos (%)
CaO puro – 1h	69,27	1,62	1,28	27,83
CaO puro – 5h	87,98	0,04	0,28	11,69
Fe₃O₄ pura – 5h	20,94	0,0	7,27	71,80
CaO15%/ Fe₃O₄ – 5h	19,88	1,56	6,60	71,96
CaO20%/ Fe₃O₄ – 5h	31,96	1,55	12,16	54,33

Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados na Tabela 7, mostram que a conversão em éster metílico dos produtos obtidos, através dos catalisadores utilizados, sugere que o óxido de cálcio é um catalisador promissor para se obter éster metílico através da reação de transesterificação.

De acordo com os resultados mostrados na tabela 8, observou-se que mudando apenas um parâmetro, nesse caso o tempo, utilizando o CaO puro houve um aumento de 18,71% no teor de ésteres presentes no produto.

Verificou-se nos resultados dos catalisadores impregnados, que a quantidade de óxido de cálcio impregnado no suporte, fez toda diferença nos resultados de conversão. Visto que o catalisador com maior quantidade de CaO impregnado, nesse caso o CaO20%/ Fe₃O₄ teve 12% de conversão a mais em éster metílico, comparado com o CaO15%/ Fe₃O₄,

nas mesmas condições reacionais. Resultado esse que comprova que a quantidade de 15 e 20% de óxido de cálcio impregnado, é insuficiente para boas conversões, assim como mostra (Helwani *et al.*, 2020), que trabalho numa quantidade de 60% e obteve conversões de 90%.

O rendimento ótimo de biodiesel obtido foi em torno de 87,98% utilizando o catalisador CaO puro após 5h de reação. Esse resultado é diferente do trabalho relatado por (Niju *et al.*, 2014), no qual foi obtido um teor de ésteres de 95% utilizando CaO um tempo de reação de 3 h.

Os catalisadores (CaO/Fe₃O₄ – 5, 10, 15 e 20%) foram tratados em temperaturas de calcinação de 500 °C, com tempo de 1h. O rendimento ótimo de biodiesel obtido foi em torno de 31,96% utilizando o catalisador CaO20%/Fe₃O₄. Segundo as observações citadas por Helwani *et al.* (2020), Pode-se sugerir que a atividade catalítica aumentou devido à distribuição homogênea CaO em maior quantidade com magnetita para transesterificação de óleo de soja.

A resolução da ANP nº 45 (ANP, 2014), determina que o biodiesel deva apresentar um teor mínimo de ésteres de 96,5%. Conforme os valores apresentados na Tabela 7 os produtos dos testes catalíticos não estão dentro dos valores da norma.

Os produtos obtidos apresentaram glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos), em consequência de que esses subprodutos aumentam a viscosidade do combustível.

4.2.2 Viscosidade Cinemática

A Tabela 7 apresenta os resultados de viscosidade cinemática para os produtos obtidos nos testes catalíticos dos catalisadores (CaO puro, Fe₃O₄ pura, CaO/ Fe₃O₄ – 5, 10, 15 e 20%) realizados na temperatura de 65 °C, e utilizando a proporção álcool: óleo de 12:1 no tempo de 1,5h e 5h de reação.

Tabela 7 – Valores de viscosidade do óleo de soja e dos produtos dos ensaios catalíticos

Catalisador	Viscosidade (m² s⁻¹)	Redução da viscosidade (%)	Catalisador	Viscosidade (m² s⁻¹)	Redução da viscosidade (%)
<i>Óleo de soja</i>	33,5	0	<i>Óleo de soja</i>	33,5	0
CaO puro – 1,5h	21,78	34,98	CaO puro – 5h	8,77	73,7
Fe₃O₄ puro – 1,5h	43,01	0	Fe₃O₄ puro - 5h	32,75	2,23
CaO5%/ Fe₃O₄ – 1,5h	33,58	0	Fe₃O₄ puro (mais lavado) - 5h	30,41	9,22
CaO10%/ Fe₃O₄ – 1,5h	34,82	0	CaO5%/ Fe₃O₄ – 5h	33,97	0
CaO15%/ Fe₃O₄ – 1,5h	35,01	0	CaO10%/ Fe₃O₄ – 5h	47,53	0
			CaO15%/ Fe₃O₄ – 5h	32,68	4,23
			CaO20%/ Fe₃O₄ – 5h	28,18	15,86

Fonte: Autoria própria (2021).

A análise de desempenho dos catalisadores a parti dos dados de viscosidade cinemática possibilitou perceber que não houve redução da viscosidade do produto, nos catalisadores impregnados utilizados com 1h de reação, com uma temperatura de 65 °C. Com exceção do óxido de cálcio puro que obteve uma redução de 34,98%.

No entanto nos impregnados com 5h de reação, houve redução no catalisador de 15 e 20 %, e no óxido de cálcio puro e magnetita pura. Isso indica que o tempo de reação é um fator que contribui para reduzir a viscosidade do óleo de soja, comportamento este que pode estar relacionado a uma conversão em ésteres metílicos.

Por meio da tabela 9, foi possível verificar que, todos os produtos reacionais apresentaram viscosidade cinemática acima da especificação do biodiesel da Resolução da ANP nº 45 (ANP, 2014), que especifica valores compreendidos entre (3 e 6 m² s⁻¹).

6 CONCLUSÃO

- O método de síntese da magnetita (Fe_3O_4) por coprecipitação se mostrou eficaz para obtenção em escala de bancada, como mostrou no resultado de EDX, EDS e DRX.

- Os catalisadores $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 5, 10, 15 e 20 % suportados com magnetita (Fe_3O_4), sintetizados pelo método de impregnação via úmida apresentaram propriedades magnéticas. Desta forma a magnetita comprovou ser interessante sua aplicação como suporte para catalisadores de óxido de cálcio, uma vez que foi escolhida devido à sua propriedade e estabilidade magnética para a fácil separação do meio reacional.

- O DRX apontou a formação da fase única Fe_3O_4 para o sistema $\text{CaO}5\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$, já para os sistemas $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ a 10, 15 e 20 %, foram observados traços da fase de CaO e de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- Os catalisadores de 5, 10 e 15 % apresentaram tamanho de cristalitos e diâmetro de partícula de 11,85 e 24 nm; 10,51 e 61 nm; 10,50 e 20 nm, respectivamente.

- Análise Textural de Adsorção Física de Nitrogênio, foi verificado a formação de material mesoporoso, com a diminuição da área superficial para as amostras de maior porcentagem de CaO .

- O aumento no teor de CaO disperso sobre o suporte magnético é fundamental, uma vez que há um aumento considerável no desempenho catalítico. Quanto maior o teor de CaO , maior a atividade catalítica.

- Catalisadores com teores de CaO abaixo de 20% não apresentaram densidade de sítios básicos suficientes para a conversão de ésteres na reação de transesterificação.

- O rendimento ótimo de biodiesel obtido foi em torno de 87,98 % utilizando o catalisador CaO puro após 5h de reação, já para o catalisador impregnado ($\text{CaO}20\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$) no mesmo tempo de reação, o rendimento ótimo de biodiesel obtido foi em torno de 31,96 %. Pode-se sugerir que a atividade catalítica aumentou devido à distribuição

homogênea CaO em maior quantidade com magnetita para transesterificação de óleo de soja.

- Os catalisadores CaO/Fe₃O₄ podem ser considerados promissores para catálise heterogênea, podendo substituir catalisadores homogêneos para reação de transesterificação do óleo de soja, com a vantagem de serem facilmente removidos do meio reacional com a aplicação de um campo magnético.

9 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A utilização de biodiesel como combustível apresenta um potencial promissor no mundo. Devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução dos níveis de poluição ambiental, e, como fonte de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Com base no presente estudo é pertinente sugerir que:

- Reutilização e recuperação do catalisador $\text{CaO/Fe}_3\text{O}_4$;
- Calcinação em diferentes temperaturas e diferentes tempos;
- Maiores teores de CaO no suporte magnético ;
- Reações de transesterificação com diferentes condições;

REFERÊNCIAS

- A.F. Lee, K. Wilson, Y.T. Yang, E.Z. Feng, J. Luo, F. Zhang, *et at.* Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel *Catal Today*, 242 (2015), pp. 3-18.
- A.F. Lee Identifying the active phase in Cs-promoted MgO nanocatalysts for triglyceride transesterification *J Chem Technol Biotechnol*, 89 (2014), pp. 73-80
- A.Karmakar, A., S. Karmakar, S. Mukherjee Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production *Bioresour. Technol.*, 101 (2010), pp. 7201-7210.
- Agência Internacional de Energia (AIE), renováveis 2017: análises e previsões para 2022(2017) ed. Paris.
- ALBUQUERQUE, Geuza Araújo de. Obtenção e Caracterização FísicoQuímica do Biodiesel de Canola. João Pessoa – PB, 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba.
- Ali, M.A., Al-Hydary, I.A., Al-Hattab, T.A. (2017). Nano-Magnetic Catalyst CaO-Fe₃O₄ for Biodiesel Production from Date Palm Seed Oil. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12 (3): 460-468.
- ALMERINDO, G.I.; Preparação e Caracterização de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel Etílico; Centro de Ciências Físicas e Matemáticas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis – SC; 2010
- ALOTHMAN, Z. A. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials*, v. 5, n. 12, p. 2874-2902, 2012.
- ÁLVAREZ, P. M. et al. Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, Amsterdam, v. 100, n. 1/2, p. 338-345, Oct. 2010.
- ANP Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. O percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%(2018).
- Anuário estatístico <http://www.anp.gov.br/wwwanp>. (2018), acessado: jan (2021).
- ARRUDA, A. P.; FRAGA, I. M.; SOUSA, D. D. A.; ITOKAGI, D. M.; PEREIRA, C. S.; PEREIRA, N. G. Planejamento fatorial para otimização das condições da reação de transesterificação alcalina do óleo de pequi (Caryocar brasiliense Cambess). *ENGEVISTA*, v. 19, n. 1, p. 132-145, 2017.
- AZUMA, D. “Magnetic materials”. in Suganuma, K., *Wide Bandgap Power Semiconductor Packaging*. 1a Edição, Capítulo 04, Editora Woodhead Publishing. Cambridge, Reino Unido, 2018.
- B. Dudley Statistical Review of World Energy (66th ed.), British Petroleum Global, London (2017), pp. 15-54.

B. Gurunathan, A. Ravi **Process** optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst *Bioresour. Technol.*, 190 (2015), pp. 424-428.

BA Tiburcio Atores Sociais Agricultura Familiar e Desenvolvimento Territorial: uma análise do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel.(2011).

Bassalo. J. M. F. Crônica Da Física Do Estado Sólido: Magnetismo. *Revista Brasileira Do Ensino De Física*, 16, 25-30, 1994.

BERNARDO, J.R.M.; Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel; BiodieselB20 O Rio de Janeiro and ana frente <http://www.fetranspordocs.com.br/downloads/47BiodieselB20.pdf>. acessado: (2017)

Biodiesel Production Technologies JM Marchetti (1st ed.), New Science Publisher, Inc., New York (2010).

BLANEY, Lee. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. *Lehigh Review*, v. 15, n. 5, p. 33–81, 2007.

Bongers, P. F., Stuyts, A., Groenou, A. B. V. Magnetism, Microstructure And Crystal Chemistry Of Spinel Ferrites. *Materials Science And Engineering*, V. 3, P. 319-331, 1968

Borges, Diogo Gontijo. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de cálcio suportado em ferritas magnéticas avaliados na reação de transesterificação etílica / Diogo Gontijo Borges. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

BUENO, L. DE S. R. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO VEGETAL SOBRE ALGUMAS PROPRIEDADES DO BIODIESEL. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2009.

C.S. Wassell Jr., T.P. Dittmer Are subsidies for biodiesel economically efficient? *Energy Pol.*, 34 (2006), pp. 3993-4001.

CANO, M.E., CORDOVA-FRAGA, T., SOSA, M., BERNAL-ALVARADO, J., BAFFA, O., 2008, “Understanding the magnetic susceptibility measurements by using an analytical scale”, *European Journal of Physics*, v. 29, pp. 345–354.

CARNEIRO, A.A.O., TOUSO, A.T. E BAFFA, O., 2003, “Avaliação da susceptibilidade magnética usando uma balança analítica”, *Química Nova*, v. 26, n. 6, pp. 952-956.

CASTRO, C. S.; GARCIA, L. C. F.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. *Fuel Processing Technology*, v. 125, n. 3, p. 73–78, 2014.

Ch.Chingakham, AshaDavid, V.Sajith., Fe₃O₄ nanoparticles impregnated eggshell as a novel catalyst for enhanced biodiesel production - *Chinese Journal of Chemical Engineering*, p: 2835-2843 (2019)

CHATTERJEE, M.; CHATTERJEE, A.; IKUSHIMA, Y. Pd-catalyzed completely selective hydrogenation of conjugated and isolated C = C of citral (3,7-dimethyl-2,6-octadienal) in supercritical carbon dioxide. *Green Chemistry*, Cambridge, v. 6, n. 2, p. 114-118, Jan. 2004.

CORSINO, R. J. Área agricultável não é sinônimo de desmatamento, 2013.

COSTA, Tharsia Cristiany de Carvalho. Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso. 2013. 116 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

D. Kumar, G. Kumar, Singh Poonam, C. P Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication *Ultrason. Sonochem.*, 17 (2010), pp. 555-559.

Dang NguyenThoa, SongthamPhotaworn, AnilKumar, KulchanatPrasertsit, ChakritTongura The Novel Chemical Method for Determining Ester Content in Biodiesel *Energy Procedia* Volume 138, October 2017, Pages 536-543.

DANTAS, H. J., Candeia, R. A.; Conceição, M. M., Silva, M. C. D., Santos, I. M. G. e Souza, A. G.. Caracterização Físico-Química e Estudo Térmico de Biodiesel Etilico de Algodão. LCLBio, Departamento de Química, CCEN, UFPB, Campus I, João Pessoa, PB. Departamento de Química, CCET, UFRN, Natal, RN. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia em Biodiesel. 2006

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, v. 191, p. 463-471, 2017.

DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe₂O₄ e CoFe₂O₄ e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7, n. 3, p. 174–179, 2012

E. BetMoushoul, K. Farhadi, Y. Mansourpanah, A.M. Nikbakht, R. Molaei, M. Foroug Application of CaO-based/au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production *Fuel*, 164 (2016), pp. 119-127.

E.G. Castanheira, R. Grisoli, F. Freire, V. Pecora, S.T. Coelho *Environmental sustainability of biodiesel in Brazil* *Energy Pol.*, 65 (2014), pp. 680-691.

EICHLER, P.; SANTOS, F.; TOLEDO, M.; ZERBIN, P.; SCHMITZ, G.; ALVES, C.; RIES, L.; GOMES, F. Produção do biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. *Química Nova*, São Paulo, v. 38, n. 6, p. 828-835, Jul. 2015.

Empresa de Pesquisa Energética – EPE Balanço Energético Nacional. <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-470/Relat%C3%B3rio%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%20018.pdf>. Acessado: jan (2021).

Energy Fuels, 23 (2009), pp. 1347-1353.

FARIAS, A.C.M. Análise da Lubricidade do Biodiesel Brasileiro de Ésteres Etilicos de Soja e Girassol. 2001. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2011.

FARIDEH SHAKERIAN KHOO e HOSSEIN ESMAEILI. Synthesis of CaO/Fe₃O₄ magnetic composite for the removal of Pb(II) and Co(II) from synthetic wastewater. *J. Serb. Chem. Soc.* 83 (2) 237–249 (2018).

FEYZI, M.; KHAJAVI, G. Investigation of biodiesel production using modified strontium nanocatalysts supported on the ZSM-5 zeolite. *Industrial Crops and Products*, London, v. 58, n. 1, p. 298-304, July 2014.

FU, J; CHEN, L; LV, P; YANG, L; YUAN, Z. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. *FUEL*, v. 154, p. 1–8, 2015.

G. Knothe G. Knothe , J. Krahl , J. Van Gerpen (Eds.) , *The Biodiesel Handbook (Second Edition)* , AOCS Press (2010) , pp. 5 – 19.

G. A Knothe História dos óleos pesados de óleos vegetais Knothe et al. *Manual do biodiesel*. Tradução de Luiz Pereira Ramos. São Paulo , Edgard Blücher. (2006) , pp. 5 – 18.

G. Baskar, R. Aiswary Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57 (2016), pp. 496-504.

GALVÃO, L.P.F.C.; Síntese e Caracterização de Óxidos de Zinco e de Magnésio suportados em A1SBA-15 para a Produção de Biodiesel; Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN; 2012

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, V. 70, N. 3, P. 249-253, 1999.

H. Veisi, J. Gholami, H. Ueda, P. Mohammadi, M. Noroozi, *J. Mol. Catal. Magnetically palladium catalyst stabilized by diaminoglyoxime-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as active and reusable catalyst for Suzuki coupling reactions*. 396(2015)216-223.

H.E. Rizk, N.E. El-Hefny. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from polyol medium for sorption and selective separation of Pd(II) from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds* 812 (2020) 152041.

Hafiz, F.; Helwani, Z.; Saputra, E. Sintesis Katalis Basa Padat Nanomagnetik CaO/Serbuk Besi untuk Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit Off Grade menjadi Biodiesel. Ph.D. Thesis, Riau University, Riau, Indonesia, 2017.

Hasanah, U.; Setyowati, M.; Efendi, R.; Muslem, M.; Md Sani, N.D.; Safitri, E.; Yook Heng, L.; Idroes, R. Preparation and Characterization of a Pectin Membrane-Based Optical pH Sensor for Fish Freshness Monitoring. *Biosensors* **2019**, 9, 60.

Hasanah, U.; Setyowati, M.; Efendi, R.; Muslem, M.; Md Sani, N.D.; Safitri, E.; Yook Heng, L.; Idroes, R. Preparation and Characterization of a Pectin Membrane-Based Optical pH Sensor for Fish Freshness Monitoring. *Biosensors* **2019**, 9, 60.

HC Ong , AS Silitonga , HH Masjuki , TMI Mahlia , WT Chong , MH Boosroh Produção e propriedades comparativas de combustível do biodiesel a partir de óleos não comestíveis: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* e *Ceiba pentandra* *Energia , Manag de conversão de energia* , 73 (2013) , pp. 245 – 255.

HIRAKURI, M. H.; LAZZAROTTO, J. J. O agronegócio da soja nos contextos mundial e brasileiro. Londrina: Embrapa Soja, 2014. (Documentos Embrapa, 349).

- Ho, W.W.S.; Ng, H.K.; Gan, S. Development and characterisation of novel heterogeneous palm oil mill boilerash-based catalysts for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* 2012, 125, 158–164.
- HOLLAND, H., YAMAURA, M. “Synthesis of Magnetite Nanoparticles by Microwave Irradiation and Characterization”. In: *Anais da Sétima Conferência Internacional Latino-Americana para Tecnologias em Pó*. São Paulo. Brasil. 2009.
- Hu, S.; Guan, Y.; Wang, Y.; Han, H. Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe₃O₄ for biodiesel production. *Appl. Energy* 2011, 88, 2685–2690.
- J. Dantas, E. Leal, A.B. Mapossa, D.R. Cornejo, A.C.F.M. Costa Magnetic nanocatalysts of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production *Fuel*, 191 (2017), pp. 463-471.
- J. Peters, S. Thielmann Promoting biofuels: implications for developing countries *Energy Pol.*, 36 (2008), pp. 1538-1544.
- J.J. Woodford, C.M.A. Parlett, J.P. Dacquin, G. Cibin, A. Dent, J. Montero, K. Wilson, J. Y. Seo, K. Lee, S.Y. Lee, S.G. Jeon, J.-G. Na, Y.-K. Oh Effect of barium ferrite particle size on detachment efficiency in magnetophoretic harvesting of oleaginous *Chlorella* sp *Bioresour. Technol.*, 152 (2014), pp. 562-566.
- JEONG, U. et al. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications. *Advanced Materials*, Weinheim, v. 19, n. 1, p. 33-60, Jan. 2007
- JUN, C. H. et al. Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom. *Chemical Communications*, Cambridge, v. 15, p. 1619-1621, Mar. 2006.
- Kafuku, G., Mbarawa, M. Alkaline catalyzed biodiesel production from moringa oleifera oil with optimized production parameters. *Applied Energy*, 87: 2561-2565 (2010).
- KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO₂-TiO₂/SO-24 as solid catalyst for the esterification of fatty acids. *Renewable Energy*, v. 81, 2015.
- KAWASHIMA, A; MATSUBARA, K; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource technology*, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008
- Kesica, Z.; Lukic, I.; Zdujic, M.; Liu, H.; Skala, D. Mechanochemically Synthesized CaO ZnO Catalyst For Biodiesel Production. *Procedia Eng.* **2012**, 42, 1169–1178
- Kesica, Z.; Lukic, I.; Zdujic, M.; Liu, H.; Skala, D. Mechanochemically Synthesized CaO ZnO Catalyst For Biodiesel Production. *Procedia Eng.* 2012, 42, 1169–1178
- Khalil, Mutasim I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors, *Arabian Journal of Chemistry*, vol.8, pp. 279-284, March 2015.
- KOUZU, Masato et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2798-2806, 2008.
- Kumar, D.; Ali, A. Nanocrystalline K–CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass Bioenergy* 2012, 46, 459–468.

Kumar, D.; Ali, A. Nanocrystalline K–CaO for the transesterification of a variety of feedstocks: Structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass Bioenergy* 2012, 46, 459–468.

LAURENT, S; FORGE, D; PORT, M; ROCH, A; ROBIC, C; ELST, L. V; MULLER, R. N. “Magnetic Iron Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications.” *Chem. Rev.* 2008, 108, 2064-2110.

LERTPANYAPORNCHAI, B.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Mesostructured Sr and Ti mixed oxides as heterogeneous base catalysts for transesterification of palm kernel oil with methanol. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 789–796, 2015.

Liu, C.; Lv, P.; Yuan, Z.; Yan, F.; Luo, W. The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renew. Energy* 2010, 35, 1531–1536.

Liu, Y.; Zhang, P.; Fan, M.; Jiang, P. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $MgFe_2O_4@CaO$. *Fuel* 2016, 164, 314–321

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos; Química Nova; Volume 32; Número 6; páginas 1596 – 1608; 2009

M. Ali, I. Al-Hydary and T. Al-Hattab, "CaO-Fe₃O₄ nanomagnetic catalyst for the production of biodiesel from date palm oil", "Chemical Reaction Engineering and Catalysis Bulletin, vol. 12, No. 3, pp. 460-468, October 2017.

M. Ghasemian, Z. N. Ashrafi, M. Goharkhah, M. Ashjaee, J. Magn. Mater. 381 (2015) 158-167.

M. Aarthy, P. Saravanan, M.K. Gowthaman, C. Rose, N.R. Kamini Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: an overview *Chem. Eng. Res. Des.*, 92 (2014), pp. 1591-1601.

M. Kaur, A. Ali Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils *Renew. Energy*, 36 (2011), pp. 2866-2871.

M. Ying, G.Y. Chen Study on the production of biodiesel by magnetic cell biocatalyst based on lipase-producing *Bacillus subtilis* *Appl Biochem Biotechnol*, 137 (2007), pp. 793-803.

M.A. Olutoye, B.H. Hameed Production of biodiesel fuel by transesterification of different vegetable oils with methanol using Al₂O₃ modified MgZnO catalyst *Bioresour. Technol.*, 132 (2013), pp. 103-108.

MAPOSSA, A. B. Catalisadores heterogêneos a base de Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ na reação de esterificação para produção de biodiesel. 2016. 101f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais. Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

MARTINEZ, G. A .L. “Síntese de nanopartículas magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química.” Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química. São Carlos, 2013.

MARTINS, M. D. J. O. Eficiência de Antioxidantes em Biodiesel. 2010. 61p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, DP.

MC Mascolo , Y. Pei , TA Ring Síntese de co-precipitação à temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita em uma grande janela de pH com diferentes bases Materiais (Basel). , 6 (2013) , pp. 5549 – 5567.

MJ Hass , TA Foglia Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel Knothe et al. Manual do biodiesel. Tradução de Luiz Pereira Ramos , Edgard Blücher , São Paulo (2006) , pp. 46 – 66.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; NUNTHASANTI, P.; TANACHAI, S.; BUNYAKIAT, K.; Biodiesel production through transesterification over natural calciums; Fuel Processing Technology; Volume 91; páginas 1409–1415; 2010

Niju, S.; Meera, K.M.; Begum, S.; Anantharaman, N. Modification of egg shell and its application in biodiesel production. J. Saudi Chem. Soc. 2014, 18, 702–706

OLIVEIRA, R.; MACHADO, P.; RAMALHO, H.; RANGEL, E.; SUAREZ, P. Acylation of epoxidized soybean biodiesel catalyzed by SnO/Al₂O₃ and evaluation of physical chemical and biologic activity of the product. Industrial Crops and Products, v. 104, p. 201-209, 2017.

Othmer, K. Magnetic Materials. Enciclopedia Of Chemical Technology. London: John Wiley & Sons, Inc., Interscience, 1983. V. 12 P., 737-771.

P. Zhang, M. Shi, Y. Liu, M. Fan, P. Jiang, Y. Dong Sr doping magnetic CaO parcel ferrite improving catalytic activity on the synthesis of biodiesel by transesterification Fuel, 186 (2016), pp. 787-791.

P. Adewale, M.J. Dumont, M. Ngadi Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques Renew. Sust. Energ. Rev., 45 (2015), pp. 574-588.

PAVANELLO, G. P. APLICAÇÃO DE ANTIOXIDANTE NATURAL EM BIODIESEL. [s.l.] Universidade Estadual do Centro Oeste, 2017.

PESSOA, R. C. Obtenção da zircônia estabilizada em matriz de sílica amorfa. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

PETERSON, G. R.; SCARRAH, W. P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. Journal of the American Oil Chemists Society, v. 61, n.10, p. 1593-1597, 1984.

Plano Decenal de Expansão de Energia 2027 / Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2018.

R. Abu-Reziq, H. Alper, D.S. Wang, M.L. Post Metal supported on dendronized magnetic nanoparticles: high selective hydroformulation catalysts J. Am. Chem. Soc., 128 (2006), pp. 5279-5282.

- R. Madhuvilakku, S. Piraman Biodiesel synthesis by TiO₂-ZnO mixed oxide nanocatalyst catalyzed palm oil transesterification process *Bioresour. Technol.*, 150 (2013), pp. 55-59.
- R. Yahyaee, B. Ghobadian, G. Najafi Waste fish oil biodiesel as a source of renewable fuel in Iran *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 17 (2013), pp. 312-319.
- Reed J. S. *Principles of Ceramic Processing*, John Wiley & Sons, New York, 1938.
- S. Lensink, M. Londo Assessment of biofuels supporting policies using the BioTransmodel Biomass Bioenergy (2009), pp. 1-9.
- S. Shylesh, J. Schweizer, S. Demeshko, V. Schunemann, S. Ernest, W.R. Thiel Nanoparticles supported, magnetically recoverable oxodipero molybdenum complexes: efficient catalysts for selective epoxidation reactions *Adv. Synth. Catal.*, 351 (2009), pp. 1789-1795.
- S. Singh, K. C. Barick, D. Bahadur, *Powder Technol.* 269 (2015) 513-519.
- S. Hashmi, S. Gohar, T. Mahmood, U. Nawaz, H. Farooqi Biodiesel production by using CaO-Al₂O₃ nano catalyst *Int J Eng Res Sci*, 2 (2016), pp. 2395-6992.
- SAMPAIO, R.M.; BONACELLI, M. B.M. Capacidades estatais e programas de promoção dos biocombustíveis no Brasil. *Revista Gestão & Conexões Management and Connections Journal*, Vitória (ES), v. 7, n. 1 jan./jun. 2018.
- SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. Bioenergia & biorrefinaria: cana-de-açúcar & espécies florestais. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2013.
- SILVEIRA, L. B., SANTOS, J. G., OLIVEIRA, A. C., TEDESCO, A. C., MARCHETTI, J. M., LIMA, E. C. D., MORAIS, P. C., 2004, "Susceptibility of cobalt ferrite 187.
- SOARES, A.B.; Síntese, Caracterização e Avaliação de Biodiesel de Catalisadores de CaO e SnO₂ Suportados em Cinzas de Casca de Arroz; Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF; Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas; Campos dos Goytacazes – RJ;2009. Acessado: jan(2021).
- SOUZA JR., F. G., FERREIRA, A. C., VARELA, A., OLIVEIRA G. E., MACHADO F., PEREIRA, E. D., FERNANDES, E., PINTO, J. C., NELE, M., 2013, "Methodology for determination of magnetic force of polymeric nanocomposites", **Polymer Testing**, n. 32, pp.1466–1471.
- STATTMAN, S. L.; MOL A. P.J. Social sustainability of Brazilian biodiesel: The role of agricultural cooperatives. Original Research Article *Geoforum*, Volume 54, July 2014, Pages 282-294.
- SUNG, H. W., RUDOWICZ, C., 2003, "Physics behind the magnetic hysteresis loop—a survey of misconceptions in magnetism literature", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 260, n. 1-2, pp. 250–260.
- Tang, S.; Wang, L.; Zhang, Y.; Li, S.; Tian, S.; Wang, B. Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. *Fuel Process. Technol.* 2012, 95, 84–89.
- Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 11, n. 4, p.346-354, out./dez. 2014.

TRISTÃO, J. C. Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações. 2010. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

U. S. Energy Information Administration (EIA), International Energy Outlook 2017 (2017).

UCHÔA, A. F. J. Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, 2017.

ULLAH, Faizan et al. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. *Journal of the Energy Institute*, v. 89, n. 2, p. 282-292, 2016.

USDA – UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Argentina – Biofuels annual: 2016. 7 jul.2016.

W. Xie, N. Ma Immobilized lipase on Fe₃O₄ nanoparticles as biocatalyst for biodiesel production, (2009).

Wang, C. Zhou, J. Xia, B. Via, Y. Xia, F. Zhang, Y. Li, L. Xia, *Colloids Surfaces B: Biointerfaces* 106 (2013)60-65.

WU, Wei et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.

X. Ge, W. Zhang, Y. Lin, D. Du. *Biosens, Bioelectr.* **50**(2013)486-491.

Xue, B., Luo, J., Zhang, F., ang, Z. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic CaFe₂O₄-Ca₂Fe₂O₅-based catalyst. *Energy*, 68: 584-591 (2014).

Y. Liu, P. Zhang, M. Fan, P. Jiang Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄/CaO *Fuel*, 164 (2016), pp. 314-321.

Y. Tang, M. Meng, J. Zhang, Y. Lu Efficient preparation of biodiesel from rapeseed oil over modified CaO *Appl. Energy*, 88 (2011), pp. 2735-2739.

Yaakob, Z.; Sukarman, I.S.B.; Narayanan, B.; Abdullah, S.R.S.; Ismail, M. Utilization of palm empty fruit bunch for the production of biodiesel from Jatropha curcas oil. *Bioresour. Technol.* 2012, 104, 695–700.

Yoosuk, B.; Udomsap, P.; Puttasawat, B.; Krasae, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 3784–3786.

YU, X., WEN, Z., LI, H., TU, S.T., YAN, J., Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO₂ mixed oxides. in: **Fuel**. China. 90, 2011.1868–1874.

Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review *Fuel Process Technol.* 90 (2009), pp.15021514, 10.1016/j.fuproc.2009.07.016.Z.

ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review. *Bioresource Technology*, v. 199, p. 21-33, 2016.

ZHANG, L.; LI, D.; WANG, L.; WANG, T.; ZHANG, L.; CHEN, X. D.; MAO, Z. Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw. *Bioresource Technology*, v.99, p.8512–8515, 2008.

Zhang, P.; Han, Q.; Fan, M.; Jiang, P. Magnetic solid base catalyst CaO/CoFe₂O₄ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *317*, 1125–1130.

8. APÊNDICE

APÊNDICE - PADRÕES DE DRX DOS DEMAIS MATERIAIS UTILIZADOS COMO CATALISADORES.

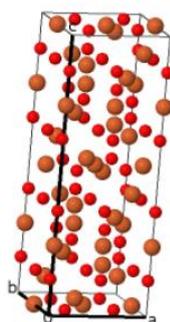
1. Padrão da Magnetita (Fe_3O_4) – ICSD35001

Details

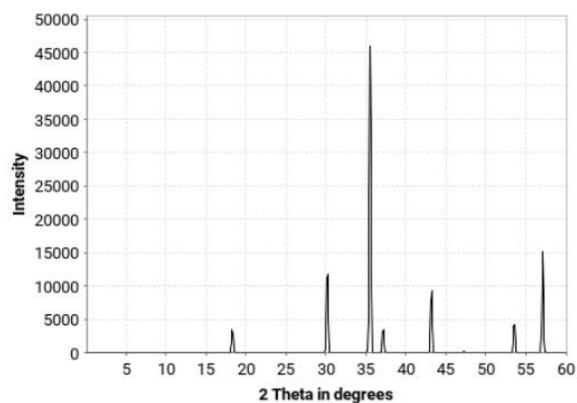
Visualization

Published Crystal Structure

HM: P m c a
 $a=5.934\text{\AA}$
 $b=5.925\text{\AA}$
 $c=16.752\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$



Powder Pattern

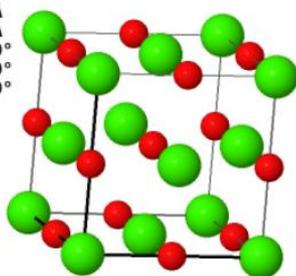


2. Padrão do óxido de cálcio (CaO) - ICSD 26959

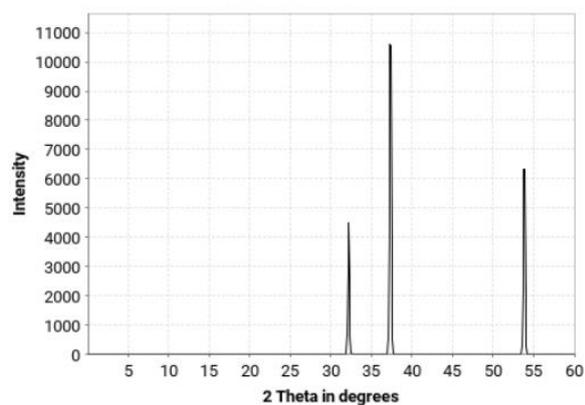
Visualization

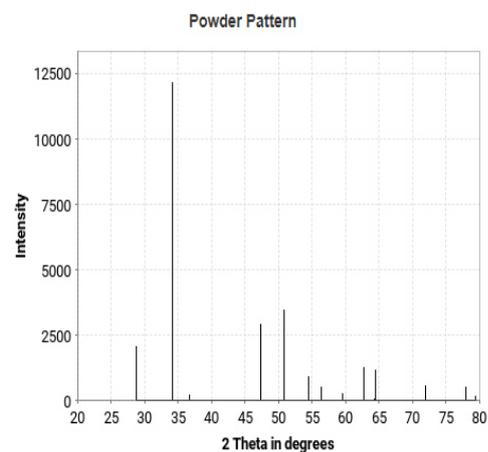
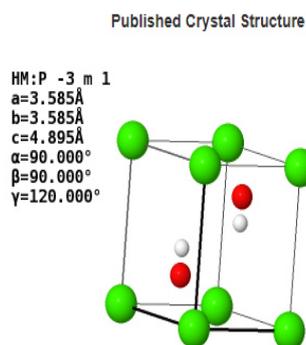
Published Crystal Structure

HM: F m $\bar{3}$ m
 $a=4.815\text{\AA}$
 $b=4.815\text{\AA}$
 $c=4.815\text{\AA}$
 $\alpha=90.000^\circ$
 $\beta=90.000^\circ$
 $\gamma=90.000^\circ$

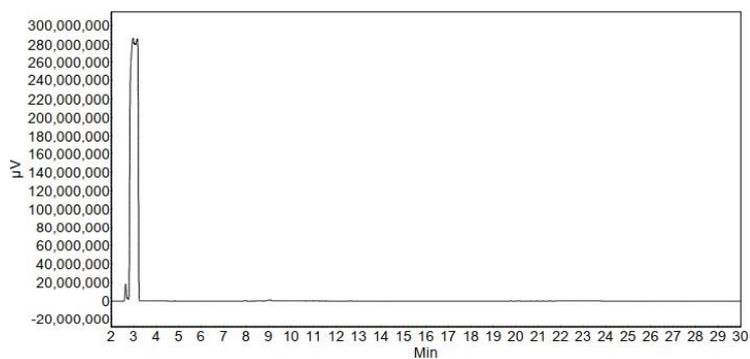
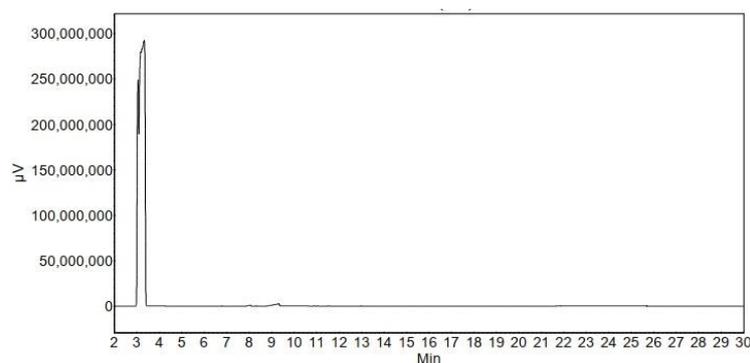


Powder Pattern

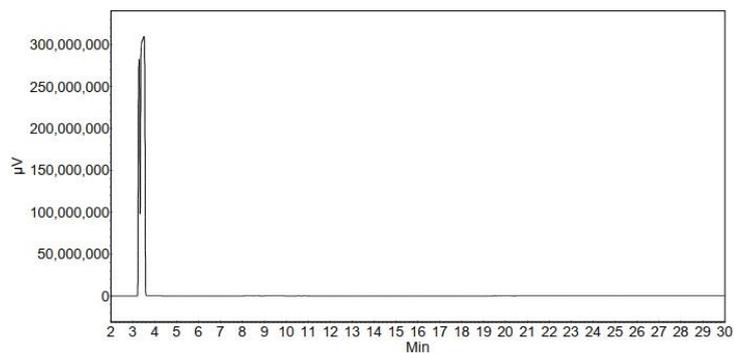


3. Padrão do Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) - ICSD34241

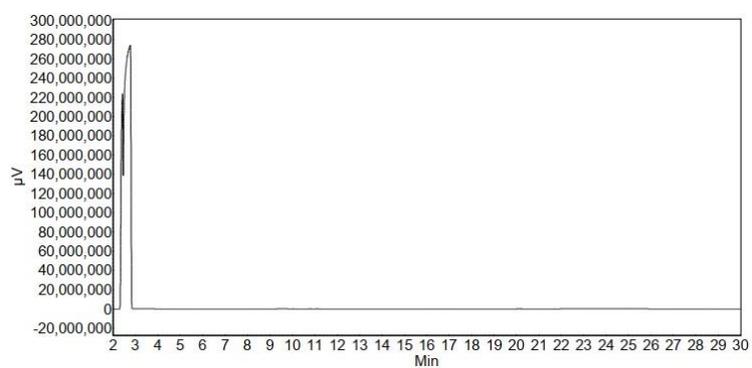
APÊNDICE - CROMATOGRAMAS DOS PRODUTOS OBTIDOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM OS CATALISADORES (CaO puro, Fe_3O_4 pura, $\text{CaO}15\% / \text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{CaO}20\% / \text{Fe}_3\text{O}_4$).

1. Cromatograma dos ésteres, usando catalisador de CaO puro a 1h.2. Cromatograma dos ésteres, usando catalisador de CaO puro a 5h.

3. Cromatograma dos ésteres, usando catalisador Fe_3O_4 pura a 5h.



4. Cromatograma dos ésteres, usando catalisador $\text{CaO}15\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pura a 5h.



5. Cromatograma dos ésteres, usando catalisador $\text{CaO}15\%/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pura a 5h.

