

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE  
CÁLCIO SUPORTADO EM FERRITAS MAGNÉTICAS AVALIADOS NA  
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

Diogo Gontijo Borges

São Carlos – SP

2015

**DIOGO GONTIJO BORGES**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE ÓXIDO DE  
CÁLCIO SUPORTADO EM FERRITAS MAGNÉTICAS AVALIADOS NA  
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA**

Tese de doutorado apresentado à  
Universidade Federal de São Carlos  
como parte das exigências do Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Química para obtenção do título de  
doutor

Orientador: Prof. Dr. José Mansur Assaf

São Carlos – SP

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B732sc      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.  
             130 f.

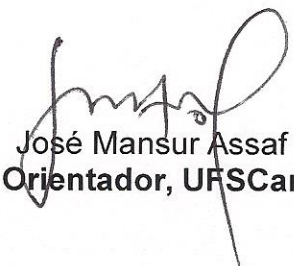
             Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
             2015.

             1. Catálise heterogênea. 2. Biodiesel. 3.  
             Transesterificação. 4. Ferritas. 5. Óxido de cálcio. I. Título.

CDD: 660.2844 (20<sup>a</sup>)

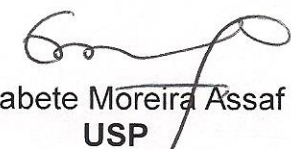
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE DIOGO GONTIJO BORGES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 16 DE MARÇO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:




José Mansur Assaf  
**Orientador, UFSCar**


*Cíntia S. de Castro*  
Cíntia Soares de Castro  
**UNIFAL**



Elisabete Moreira Assaf  
**USP**



Dilson Cardoso  
**UFSCar**



Paulo Waldir Tardioli  
**UFSCar**



*Dedico esta tese a todos os  
professores que tive ao longo da  
vida, que contribuíram para minha  
evolução espiritual e intelectual  
nessa encarnação.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus que me proporcionou esta oportunidade de evolução espiritual, por ter me dado meios necessários para vencer os desafios, pelas providências e pessoas colocadas no meu caminho que me auxiliaram nesta jornada.

Aos meus pais, Luiz e Sônia, que acreditaram e investiram em mim, renunciando muitas coisas para me oferecer a melhor educação. Obrigado pela confiança e apoio em todas as decisões, mesmo estas sendo tão difíceis de entender e aceitar. Agradeço a vocês pela pessoa que me tornei, por tudo que conquistei e por todas as perspectivas que tenho daqui para frente.

Ao Dr. José Mansur Assaf, por ter aceitado me orientar quando tudo parecia perdido. Levarei como exemplo a ética, honestidade e dedicação deste grande profissional.

A Dra. Audrey Moores, por ter me recebido de braços abertos em seu grupo na McGill University, pela paciência, incentivo a pesquisa e presença constante.

Ao Dr. Dilson Cardoso pelo auxílio a pesquisa e por todas horas de conversas descontraídas e agradáveis.

A Dra. Elisabete Assaf e ao grupo de Catálise Heterogênea-IQSC/USP, pelas análises de fisissorção de N<sub>2</sub>.

Ao Dr. Ernesto Chaves Pereira LIEC/UFSCar, pelas análises de SQUID.

A técnica Alexandra Gonçalves pelas ajuda em várias etapas deste trabalho.

A todos os amigos do LabCat-UFSCar, em especial ao Alano, Ana Flávia, Ananda, Aurélia, Cinthia, Cristiane, Deise, Fernanda, Gil, Hérica, Ivana, Janete, Jailson, João Guilherme, José Roberto, Kele, Lais, Laura, Letícia, Marília, Patrícia, Paula, Pedro, Ricardo, Thiago; pela ajuda em alguns momentos, discussões científicas e principalmente pelos momentos de descontração que tornaram a produção deste trabalho ainda mais prazerosa.

Aos amigos do Moores group (McGill University); Annie, Chingo, Mintra, Mary, Monika, Reuben e Yuting, que me acolheram com muito carinho no grupo de pesquisa.

A minha tiamiga Sandra, que esteve sempre presente em visitas, telefonemas, mensagens e pelas horas de Skype no ano que estive no Canadá, que sempre me fizeram sentir em casa.

Ao meu padrinho César por ter acreditado e confiado em mim, sendo o grande incentivador no difícil começo da graduação.

As minhas tias Déia, Silvia, Solange, Silvania e Fátima, que nunca me deixaram esquecer que sempre tenho para onde voltar.

A todos os meus primos, em especial a Lary, Borginha e Carol, que sempre estiveram presentes, dividindo comigo as alegrias e tristeza desta jornada.

Aos amigos que conquistei, que me auxiliaram e compartilharam grandes momentos: Brenda, Bruna, Cláudia, Denise, Elisangela, Fran, Gislene, Henrique, Jackeline, Janane, Lucas (Goiaba), Otávio, Rafael (Batata), Renata e em especial ao Alysson pelo companheirismo e paciência na etapa final e decisiva deste trabalho.

Ao CNPq e a Capes as bolsas concedidas, tanto no Brasil quando no exterior, possibilidade a realização deste trabalho.

*Muito Obrigado!*

*"Se te contentas com os frutos ainda verdes,  
toma-os, leva-os, quantos quiseres.*

*Se o que desejas, no entanto, são os mais saborosos,  
maduros, bonitos e suculentos, deverás ter paciência.*

*Senta-te sem ansiedade.*

*Acalma-te, ama, perdoa, renuncia, medita e guarda silêncio.*

*Aguarda. Os frutos vão amadurecer."*

***Hermógenes de Tarso***

## RESUMO

BORGES, Diogo Gontijo. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Óxido de Cálcio Suportado em Ferritas Magnéticas Avaliados na Reação de Transesterificação Etílica**. 2015. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal De São Carlos-SP.

A crise no petróleo aliada ao aquecimento global e poluição ambiental, tem motivado pesquisadores na busca de fontes alternativas de energia. Os biocombustíveis têm sido apontados como alternativa capaz de minimizar esses problemas. Entre os biocombustíveis, o biodiesel se destaca por ser um composto biodegradável, livre de enxofre e compostos aromáticos. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de catalisadores heterogêneos de óxido de cálcio (CaO) suportados em ferritas magnéticas. Esses materiais serão sintetizados por diferentes métodos, com a finalidade de serem avaliados na reação de transesterificação etílica. Um dos métodos de síntese empregado na preparação do suporte magnético foi o de co-precipitação, onde foram monitorados o fluxo de gotejamento dos reagentes e o tempo de envelhecimento, a fim de obter partículas nanométricas de ferrita. Outro método utilizado foi o do citrato precursor, devido ao baixo custo, simplicidade de síntese e facilidade de obtenção de nanopartículas. Os catalisadores contendo 10, 20, 30, 40 e 50% CaO foram obtidos através de impregnação húmida do respectivo nitrato e posteriormente calcinado a 650°C. Os materiais foram caracterizados por DRX, Fisissorção de N<sub>2</sub>, MET-EDX, SQUID, DTP-CO<sub>2</sub>, MEV-EDS e IR. Primeiramente os catalisadores com diferentes teores de CaO foram avaliados na reação transesterificação modelo entre acetato de metila e etanol, mostrando que a conversão depende do teor de CaO impregnado no suporte. Os resultados obtidos na transesterificação modelo apresentaram valores de conversão elevados, chegando a 85%. Os catalisadores mais ativos na reação modelo foram avaliados na transesterificação etílica do óleo de soja, variando o tempo de reação e a razão molar etanol/óleo. O valor máximo de conversão de ésteres obtidos na transesterificação etílica do óleo de soja foi superior a 50% para o catalisador 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os testes de estabilidade, investigada através de ensaios de reuso dos catalisadores, mostram que estes podem ser usados por até 6 ciclos de reação. Foi detectado Ca<sup>+2</sup> lixiviado para a solução, porém o mesmo não catalisa a reação em meio homogêneo. Deste modo, os catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostraram-se promissores para substituir catalisadores homogêneos básicos na produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** biodiesel, transesterificação, ferritas, óxido de cálcio.

## ABSTRACT

BORGES, Diogo Gontijo. **Synthesis and Characterization of Calcium Oxide Catalysts Supported on Magnetic Ferrites to be Evaluated in Ethyl Transesterification Reaction**. 2015. 130p. Thesis (Chemical Engineering PhD)- Federal University of São Carlos -SP.

The petroleum crisis associated with global warming and environmental pollution has motivated researchers to investigate more profoundly the feasibility of alternative energy sources. Biofuels have been recently regaining popularity as one of the greatest promises of the high-tech future. Among the different forms of biofuels, biodiesel stands out for being a biodegradable compound, free of sulfur and aromatics. In this context, we developed different routes to synthesize heterogeneous catalysts made of calcium oxide (CaO) supported on magnetic ferrites and evaluated their activity in the transesterification reaction of ethyl. The first synthetic method employed in the preparation of magnetic supports was co-precipitation. The nanometer scale of ferrite particles was achieved by monitoring the flow rate of the reagents and the aging time of the products. The second method involved the usage of the precursor citrate not only due to its low cost but also because it helped in making the synthesis of nanoparticles easier. Furthermore, the wet impregnation method of the respective nitrate was employed in the production of the CaO catalysts which was calcined at 650°C afterwards. The catalysts were characterized by XRD, N<sub>2</sub> physisorption, TEM-EDX, SQUID, DTP-CO<sub>2</sub> IR and SEM-EDS. The catalysts containing different amounts of CaO were evaluated in the transesterification reaction between methyl acetate and ethanol. The results suggest that a high conversion rate (up to 85%) can be achieved depending on the CaO content on the catalyst. These high conversion rates encouraged us to study the effect of other catalysts on the ethyl transesterification of soybean oil at various reaction times and ethanol/oil molar ratios. Indeed, it was observed that the maximum conversion rate of esters obtained during the ethyl transesterification of soybean oil was higher than 50% in the presence of 50-CaO/ CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. Moreover, the stability tests showed that these catalysts can be used up to 6 reaction cycles and that Ca<sup>2+</sup> leached does not catalyze the homogeneous phase. Therefore, the results suggest that CaO/ MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are promising catalysts to replace the base homogeneous catalysts industrially used for biodiesel production.

**Keywords:** biodiesel, transesterification, ferrites, calcium oxide.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL. ....	2
FIGURA 2- ESTADOS BRASILEIROS PRODUTORES DE BIODIESEL. ....	3
FIGURA 3- PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL. ....	7
FIGURA 4- REAÇÃO GLOBAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE TRIGLICERÍDEOS COM ÁLCOOL. ....	8
FIGURA 5- ETAPAS DO PREPARO INDUSTRIAL DE BIODIESEL. ....	9
FIGURA 6- CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS USADOS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. ....	14
FIGURA 7- MECANISMO REACIONAL PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM MEIO HETEROGÊNEO. ....	17
FIGURA 8- REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR CaO. ....	19
FIGURA 9- UTILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICA EM CATÁLISE.....	23
FIGURA 10- ORIENTAÇÃO DOS DIPOLOS MAGNÉTICOS EM CAMPO NULO E TEMPERATURA AMBIENTE, E CURVAS MxH PARA AS DIFERENTES CLASSES DE MATERIAIS MAGNÉTICOS. ....	25
FIGURA 11- CURVA DE HISTERESE MAGNÉTICA.....	28
FIGURA 12- ESTRUTURA CRISTALINA DE UMA FERRITA CÚBICA (A) SÍTIOS TETRAÉDRICOS; (B) SÍTIOS OCTAÉDRICOS; (C) CÉLULA UNITÁRIA; (D) ESTRUTURA DOS DOIS CUBOS INFERIORES INDICADOS NA FIGURA (C).....	31
FIGURA 13- ESQUEMA DOS ORBITAIS <i>p</i> E <i>d</i> ENVOLVIDOS NA INTERAÇÃO DE SUPERTROCA.....	33
FIGURA 14- ESTRUTURA ESPINÉLICA DA FERRITA DE COBALTO INDICANDO OS SÍTIOS TETRAÉDRICOS E OCTAÉDRICOS.....	35
FIGURA 15- REPRESENTAÇÃO DA $CuFe_2O_4$ , COM ESTRUTURA (A) CÚBICA E (B) TETRAGONAL. ....	37
FIGURA 16- SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO SEM CONTROLE DE FLUXO DE GOTEJAMENTO DA SOLUÇÃO DE METAIS EM MEIO ALCALINO. ....	41

FIGURA 17- SÍNTESE DA FERRITA DE COBALTO CONTROLANDO O FLUXO DE GOTEJAMENTO DA SOLUÇÃO DE METAIS EM MEIO ALCALINO. ....	41
FIGURA 18- REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DOS CITRATOS PRECURSORES.....	43
FIGURA 19- ESQUEMA GERAL DA SEQUÊNCIA DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES $CaO/MFe_2O_4$ .....	44
FIGURA 20- REAÇÃO MODELO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE ACETATO DE METILA E ETANOL. ....	44
FIGURA 21- SISTEMA DE REATORES UTILIZADOS NOS ENSAIOS CATALÍTICOS. ....	45
FIGURA 22- PRODUTOS FORMADOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA. ....	47
FIGURA 23- SEPARAÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO $CaO/MFe_2O_4$ E DA MISTURA REACIONAL ACETATO DE METILA/ETANOL ATRAVÉS COM APLICAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO .....	50
FIGURA 24- MAGNÔMETRO COM DISPOSITIVO DE INTERFERÊNCIA QUÂNTICA SUPERCONDUTORA (SQUID).....	57
FIGURA 25- ESPECTROS FT-IR DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ EM DIFERENTES TEMPOS DE SÍNTESE.....	60
FIGURA 26- ESPECTROS FT-IR DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ COM TEMPO DE SÍNTESE DE 60 MINUTOS EM DIFERENTES FLUXO DE ADIÇÃO DE REAGENTES. ...	62
FIGURA 27- MICROGRAFIAS ELETRÔNICAS DE TRANSMISSÃO DAS AMOSTRAS DE $CoFe_2O_4$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO ANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO (A) E APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO (B). ....	63
FIGURA 28- PROCESSO DE CRESCIMENTO DE PARTÍCULAS POR OSTWALD RIPENING .....	63
FIGURA 29- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA $CoFe_2O_4$ E $CaO/CoFe_2O_4$ SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.....	64
FIGURA 30- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO $CaO$ COMERCIAL.....	66
FIGURA 31- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DA $CoFe_2O_4$ .....	68
FIGURA 32- MICROGRAFIAS DA $CoFe_2O_4$ (A); 20- $CaO/CoFe_2O_4$ (B), 30 $CaO/CoFe_2O_4$ (C) E 50- $CaO/CoFe_2O_4$ (D) E ESPECTROS DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) DAS MICROGRAFIAS APRESENTADAS A ESQUERDA (E-H). ....	69
FIGURA 33- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA(MEV) DO $CaO$ PURO. .	70



FIGURA 34- PERFIS DE DTP-CO <sub>2</sub> PARA CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 10-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 20-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 30-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E 50-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.....	72
FIGURA 35- PERFIL DE DTP-CO <sub>2</sub> PARA O CAO COMERCIAL. ....	73
FIGURA 36- CURVA DE MAGNETIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS (A) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (B) 50- CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	74
FIGURA 37- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADAS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	76
FIGURA 38- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS FERRITAS (A) CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (B) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (C) CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (D) MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (E) ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AMPLIADAS 250 VEZES E DA (F) CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AMPLIADA 1000 VEZES. ....	79
FIGURA 39- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CATALISADORES 50-CAOLCaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 50-CAOLMgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E 50-CAOLZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR.....	80
FIGURA 40- DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADA PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR APÓS O TRATAMENTO TÉRMICO A 650°C. ....	81
FIGURA 41- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DA (A) CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E XCAOL CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (B) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E XCAOL CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	83
FIGURA 42- DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS E ISOTERMA DA (A) CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (B) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	86
FIGURA 43- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CATALISADORES (A) 50-CAO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (B) 50-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X DOS CATALISADORES (C) 50-CAO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (D) 50-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	87
FIGURA 44- PERFIS DE DTP-CO <sub>2</sub> PARA CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 30-CAO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E 50-CAO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (A) E PRA PARA CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 30-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E 50-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR.....	89
FIGURA 45- CURVA DE MAGNETIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS (A) CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (B) 50-CAO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (C) CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E (D) 50-CAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR.....	91
FIGURA 46- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO MOLÉCULAS MODELO PARA OS CATALISADORES XCAO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. ....	94

FIGURA 47- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO MOLÉCULAS MODELO PARA OS CATALISADORES $XCa/CuFe_2O_4$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	95
FIGURA 48- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO MOLÉCULAS MODELO PARA OS CATALISADORES $XCaO/CuFe_2O_4$ SINTETIZADO PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	96
FIGURA 49- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO 50- $CaO/CoFe_2O_4$ , SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO, NA TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE ETANOL E ÓLEO DE SOJA EM DIFERENTES RAZÕES. ....	99
FIGURA 50- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO 50- $CaO/CuFe_2O_4$ , SINTETIZADO PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR, NA TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE ETANOL E ÓLEO DE SOJA EM DIFERENTES RAZÕES. ....	100
FIGURA 51- AVALIAÇÃO CATALÍTICA USANDO 50- $CaO/CoFe_2O_4$ , SINTETIZADO PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR, NA TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE ETANOL E ÓLEO DE SOJA EM DIFERENTES RAZÕES. ....	101
FIGURA 52- CICLOS DE USO PARA OS CATALISADORES (A) 50- $CaO/CoFe_2O_4$ (CO-PRECIPITAÇÃO), (B) 50- $CaO/CuFe_2O_4$ E (C) 50- $CaO/CoFe_2O_4$ (CITRATO PRECURSOR) NO TEMPO DE REAÇÃO DE 2 HORAS. ....	104
FIGURA 53- REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO NA PRESENÇA DO CATALISADOR E APÓS A REMOÇÃO DOS CATALISADORES (A) 50- $CaO/CoFe_2O_4$ (CO-PRECIPITAÇÃO), (B) 50- $CaO/CuFe_2O_4$ E (C) 50- $CaO/CoFe_2O_4$ (CITRATO PRECURSOR) ....	108
FIGURA 54- ESQUEMA DO MECANISMO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ENTRE O ACETATO DE METILA E ETANOL EM FASE HETEROGÊNEA NA PRESENÇA DOS CATALISADORES $CaO/MFe_2O_4$ .....	110

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CROMATÓGRAFO.....	46
TABELA 2- CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO CROMATÓGRAFO.....	48
TABELA 3- TAMANHO MÉDIO (NM) DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ EM FUNÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE E DETERMINADAS POR MET. ....	59
TABELA 4- TAMANHO MÉDIO DAS NANOPARTÍCULAS DE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ COM TEMPO DE SÍNTESE DE 60 MINUTOS EM DIFERENTES FLUXOS DE ADIÇÃO DE REAGENTES E DETERMINADAS POR MET.....	61
TABELA 5- ÁREA ESPECÍFICA BET PARA OS CATALISADORES X-CAO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO.....	67
TABELA 6- TEOR DE CA OBTIDO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NOS CATALISADORES CAO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO. ....	71
TABELA 7- DENSIDADE DE SÍTIOS BÁSICOS PARA CATALISADORES CONTENDO CÁLCIO SUPORTADO E DO SUPORTE $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADO POR CO-PRECIPITAÇÃO. ....	74
TABELA 8- DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS DAS FERRITAS SINTETIZADAS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	78
TABELA 9- ÁREA ESPECÍFICA BET E TAMANHO DE CRISTALITO PARA OS CATALISADORES XCAO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ E XCAO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADO PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR.....	85
TABELA 10- TEOR DE CA OBTIDO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DE CATALISADORES XCAO/ $\text{MFe}_2\text{O}_4$ SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	88
TABELA 11- DENSIDADE DE SÍTIOS BÁSICOS NOS CATALISADORES CONTENDO CÁLCIO E NOS SUPORTES $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ E $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , SINTETIZADOS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR. ....	90
TABELA 12- VALORES DE MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO (Ms), COERCIVIDADE (Hc) E MAGNETIZAÇÃO REMANENTE (Mr) A TEMPERATURA DE 300K. ....	93
TABELA 13- DETERMINAÇÃO DE $\text{Ca}^{2+}$ LIXIVIADO PARA O MEIO REACIONAL POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA. ....	107

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>6</b>
<b>2.1. BODIESEL</b>	<b>6</b>
<b>2.2. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL</b>	<b>10</b>
2.2.1. CATALISADORES HOMOGÊNEOS	11
2.2.2. CATALISADORES HETEROGÊNEOS	12
2.2.3. ÓXIDO DE CÁLCIO	18
<b>2.3. SUPORTES MAGNÉTICOS</b>	<b>22</b>
2.3.1. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	26
<b>2.4. FERRITAS</b>	<b>29</b>
2.4.1. FERRITA DE COBALTO	34
2.4.2. FERRITA DE COBRE	36
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>39</b>
<b>3.1. OBJETIVO GERAL</b>	<b>39</b>
<b>3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>39</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>40</b>
<b>4.1. SÍNTESE DA <math>\text{CoFe}_2\text{O}_4</math> PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO</b>	<b>40</b>
<b>4.2. SÍNTESE DA <math>\text{MFe}_2\text{O}_4</math> PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR</b>	<b>42</b>
<b>4.3. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES <math>\text{CaO}/\text{MFe}_2\text{O}_4</math> POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA</b>	<b>43</b>
<b>4.4. TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO MOLÉCULAS MODELO PARA TRANSESTERIFICAÇÃO</b>	<b>44</b>
<b>4.5. TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO ÓLEO DE SOJA</b>	<b>47</b>
<b>4.6. TESTES DE ESTABILIDADE DOS CATALISADORES</b>	<b>49</b>
<b>4.7. CARACTERIZAÇÃO DAS FERRITAS MAGNÉTICAS E CATALISADORES</b>	<b>51</b>
4.7.1. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	51
4.7.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	52
4.7.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53

4.7.4. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	53
4.7.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	53
4.7.6. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)	54
4.7.7. FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	54
4.7.8. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	55
4.7.9. DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO <sub>2</sub> (DTP-CO <sub>2</sub> )	55
4.7.10. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (FAAS)	55
4.7.11. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	56
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>58</b>
<b>5.1. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO</b>	<b>58</b>
5.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADO PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	58
5.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE CAO SUPORTADOS EM CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADA PELO MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	64
<b>5.2. SÍNTESE DE DIFERENTES FERRITAS PELO MÉTODO CITRATO PRECURSOR</b>	<b>75</b>
5.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADO PELO CITRATO PRECURSOR	76
5.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE CAO SUPORTADO EM CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> E CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELO MÉTODO DE CITRATO PRECURSOR.	82
<b>5.3. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES XCAO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>93</b>
5.3.1. TESTES CATALÍTICOS NA REAÇÃO MODELO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OS CATALISADORES XCAO/MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELOS MÉTODOS DE CO-PRECIPITAÇÃO E CITRATO PRECURSOR	93
5.3.2. TESTES CATALÍTICOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM CATALISADORES 50-CAO/MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SINTETIZADOS PELOS MÉTODOS DE CO-PRECIPITAÇÃO E CITRATO PRECURSOR	98
5.3.3. TESTES DE ESTABILIDADE DOS CATALISADORES 50-CAO/MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	103
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>111</b>
<b>7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>113</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>114</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial, aliada ao crescimento da urbanização, favoreceu de forma significativa o aumento na frota de veículos e, conseqüentemente, a poluição ambiental e o aquecimento global (SHAHID & JAMAL, 2011). Esses fatores ambientais têm motivado pesquisadores na busca por fontes alternativas de energia, capazes de substituir parcial ou totalmente combustíveis oriundos do petróleo ou gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2014a).

Um dos maiores desafios atuais é o desenvolvimento de novas fontes de energia que sejam renováveis, econômicas e ao mesmo tempo contribuam para a diminuição dos agentes poluidores. Neste contexto, a produção de energia renovável a partir de biomassa tem sido apontada como alternativa capaz de minimizar esses problemas (ANP, 2014a).

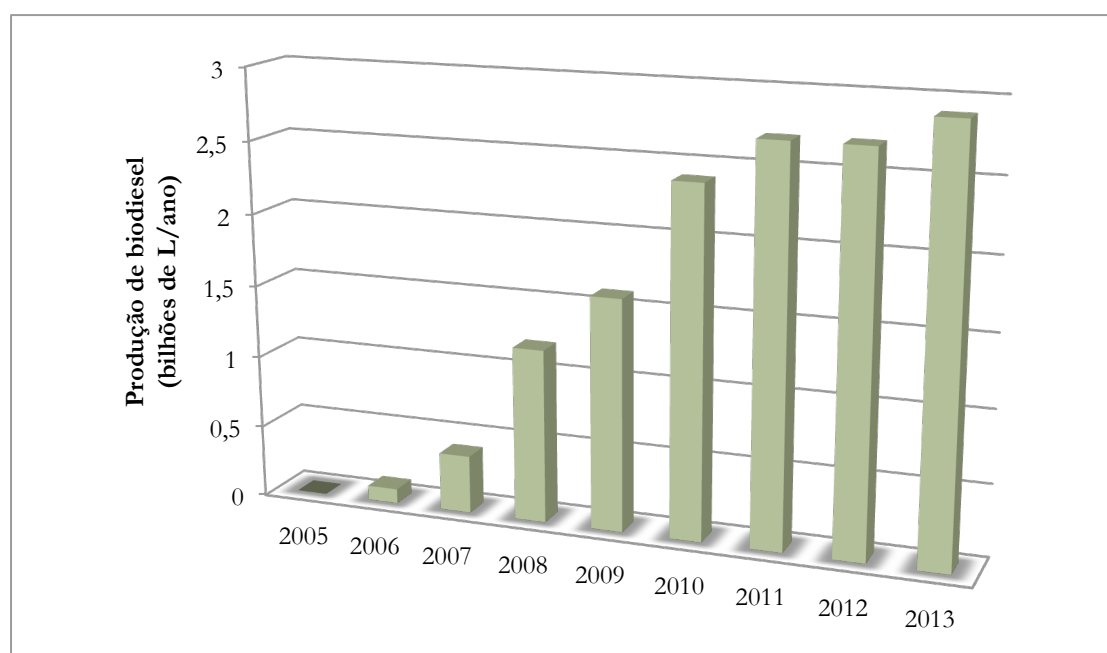
Entre os principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil destaca-se o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis. Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos renováveis. O Biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele, formando uma mistura. Pode ser diretamente usado em motores de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de alterações mecânicas. É um combustível simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (PORTAL DO BIODIESEL, 2014a).

O biodiesel pode ser utilizado puro (denominado B100) ou misturado ao diesel de petróleo em quaisquer proporções. Desde 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil já continha 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que paulatinamente tem aumentado o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel; a partir de 01/07/2014 o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel um percentual de 6% em volume. Esta contínua

---

elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel resulta da aplicação do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2014b). A produção brasileira de biodiesel cresceu 7,35% em 2013 frente a 2012, passando de 2,717 bilhões de litros para 2,917 bilhões de litros, conforme dados divulgados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), representada na Figura 1.

**FIGURA 1-** Evolução da produção de biodiesel no Brasil.

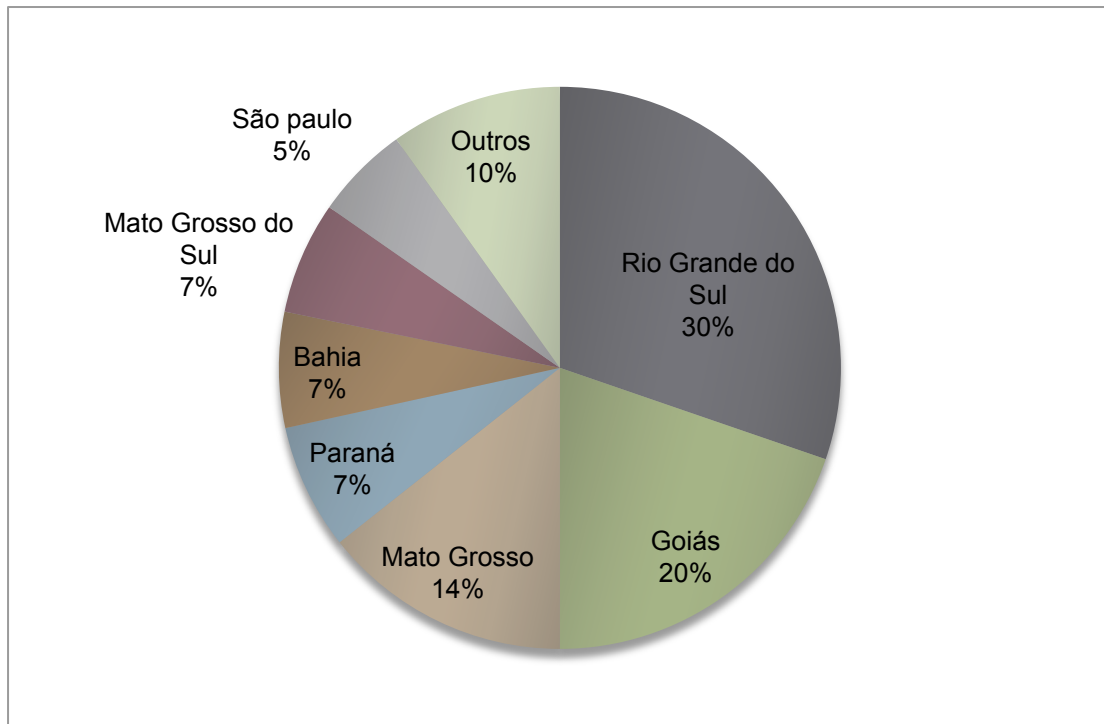


**Fonte:** ANP (2014a).

Conforme a ANP, o principal estado produtor do biocombustível em 2013 foi o Rio Grande do Sul, com 883,331 milhões de litros, o equivalente a 30,27% do total. Na segunda colocação no ranking nacional apareceu Goiás, com um processamento de 575,715 milhões de litros, o que representou 19,73% e em terceiro vem Mato Grosso, com 418,480 milhões de litros, ou 14,34% do biodiesel fabricado no Brasil. Na sequência de principais estados produtores, o Paraná vem em quarto com 210,716 milhões de litros (7,22% do total), a Bahia em quinto, com 194,188 milhões de litros (6,65%), Mato Grosso do Sul em sexto, com 188,897 milhões de litros (6,47%) e São Paulo

em sétimo, com 158,587 milhões de litros (5,43%) como pode ser observado na Figura 2.

**FIGURA 2-** Estados brasileiros produtores de biodiesel.



**Fonte:** Portal do biodiesel (2014b).

A principal rota para a produção de biodiesel é através da reação de transesterificação. Óleos vegetais ou gordura animal são convertidos a biodiesel através de transesterificação com álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, na presença de um catalisador. Industrialmente é utilizada a rota homogênea, predominantemente com catalisadores básicos, como metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ), NaOH ou KOH (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010a).

A rota homogênea apresenta uma série de limitações, como a necessidade da etapa de lavagem ao final da produção do biodiesel e a saponificação na presença de água, o que gera grande quantidade de efluente alcalino, além de causar danos nos equipamentos através da corrosão (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).



Para evitar estes problemas, sistemas catalíticos heterogêneos tem sido amplamente pesquisados e apresentam grande potencial para substituição do processo homogêneo atual. Estes catalisadores sólidos podem ser removidos do meio reacional, o que possibilita a sua reutilização em processos de batelada, ou mantidos no interior do reator em processos contínuos, além de eliminar a etapa de lavagem, reduzindo assim a geração de resíduos (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).

O grande desafio na utilização de catalisadores sólidos para a produção de biodiesel está relacionado à estabilidade e atividade sob condições reacionais que se aproximem das utilizadas em processos homogêneos. Devido a isto, uma grande variedade de compostos, tais como óxidos e hidróxidos alcalinos, têm sido testados e vários destes mostram bons níveis de conversão neste tipo de reação. Entre estes catalisadores básicos heterogêneos, o óxido de cálcio (CaO) destaca-se devido ao seu baixo custo, fácil preparação e alta atividade em condições amenas de reação (NAIR et al., 2012).

Entretanto, alguns estudos indicam que o CaO apresenta baixa estabilidade no meio reacional (GRYGLEWICZ, 1999). Pesquisadores verificaram a ocorrência de lixiviação do íon cálcio da matriz do CaO para o meio reacional, que é apontada como a principal barreira para sua utilização comercial em reações de transesterificação (KOUZO et al., 2009). Para contornar esse problema tem sido investigada a utilização de CaO suportado em diferentes matrizes a fim de aumentar sua estabilidade, permitindo assim o reuso do catalisador.

Pesquisas centradas na utilização de partículas magnéticas como solução de problemas ambientais têm sido constantes, encontrando inúmeras aplicações nos campos da biomedicina, biologia molecular, bioquímica, catálise, etc. Este interesse é devido à alta superfície em relação ao volume de cristais, esperando que resultem em um material com excelentes propriedades magnéticas (HUIXIA et al., 2014), permitindo assim a remoção do catalisador do meio reacional e, com isso, facilitando a etapa de recuperação do catalisador e purificação do produto obtido.

---

As nanopartículas de ferrita são de grandes interesse científico devido às suas propriedades magnéticas, que estão diretamente relacionadas aos métodos de síntese e de tratamento térmico, podendo ser divididas em dois grupos: ferritas cúbicas ou espinélicas e ferritas hexagonais ou hexaferritas (MOZAFFARI, AMIGHIAN, DARSHESHDAR, 2014; ARANA, GALVÁN, JACOBO, BERCOFF, 2013). Algumas delas, como a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e a de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), ganham destaque devido à sua alta coercitividade, magnetização de saturação moderada, boa estabilidade e elevada dureza mecânica (KOUZU & HIDAKA, 2012), o que as tornam materiais promissores no desenvolvimento de catalisadores magnéticos.

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de óxido de cálcio suportado em partículas magnéticas de ferritas e sua aplicação como catalisadores para reação de transesterificação, tanto na reação modelo entre acetato de metila e etanol, quanto na reação entre óleo de soja e etanol.

---

---

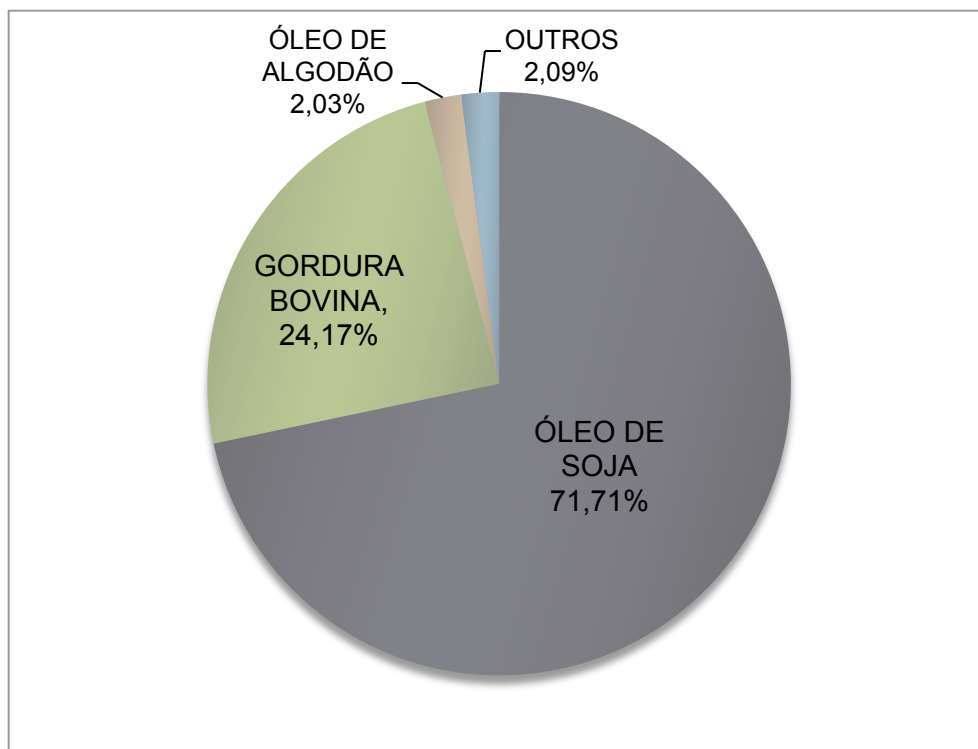
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura); apresenta alto número de cetanos, é biodegradável e não contém compostos aromáticos e sulfurados, o que torna sua queima limpa, oferecendo vantagens ambientais frente ao diesel proveniente do petróleo, reduzindo as emissões de SO<sub>x</sub>, CO, hidrocarbonetos não-queimados e partículas sólidas (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010a).

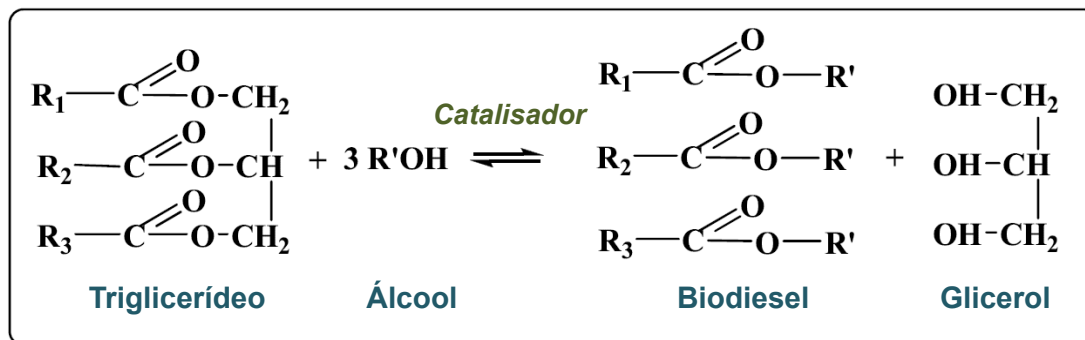
De uma forma geral, pode-se afirmar que o biodiesel pode ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas alguns apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto índice de iodo (número de insaturações), que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (Ramos et al., 2003). A escolha da matéria-prima depende do custo, qualidade e disponibilidade em cada região do país (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010a). As principais matérias-primas utilizadas no Brasil são: óleo de soja (71,71%), gordura bovina (24,17%), óleo de algodão (2,03%) e outros (2,09%) (ANP,2014b). A distribuição percentual é apresentada na Figura 3 .

---

**FIGURA 3-** Principais matérias-primas para produção de biodiesel no Brasil.

**Fonte:** Portal do biodiesel (2014b).

O processo predominantemente usado para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gordura animal é a reação de transesterificação. Este processo consiste de reações reversíveis em série, nas quais um triglicerídeo (óleo) reage com um álcool de cadeia curta formando ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. A massa molecular desses monoésteres produzidos é próximo à do diesel, podendo ser utilizados em automóveis e qualquer outro veículo com motor do ciclo diesel. A Figura 4 apresenta um esquema simplificado da reação global de transesterificação.

**FIGURA 4-** Reação global de transesterificação de triglicerídeos com álcool.

**Fonte:** Adaptado de Gerpen e Knothe (2005).

A relação estequiométrica requer 3 mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, porém na prática se utiliza um excesso de álcool para que o equilíbrio seja deslocado na direção dos produtos, com isso facilitando a separação de fases da mistura (DEMIRBAS, 2009).

Algumas variáveis podem afetar a reação de transesterificação, como razão molar álcool/triglicerídeo, tipo de álcool, quantidade e natureza do catalisador, condições reacionais (temperatura, pressão e agitação) e o grau de refinamento do óleo vegetal (teor de água e ácidos graxos livres) (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).

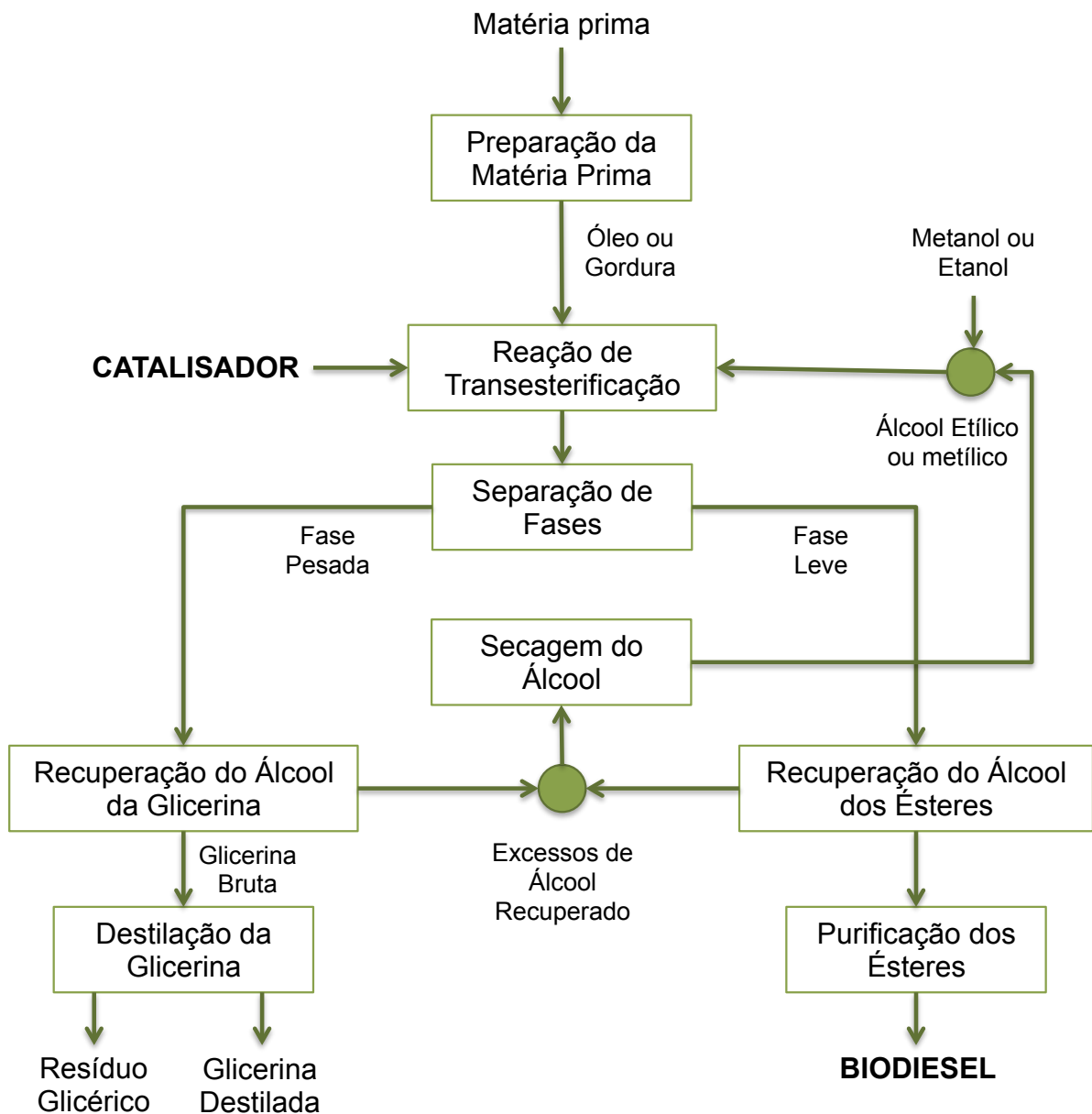
Em relação ao tipo de álcool utilizado, estes podem ser monoálcoois primários ou secundários, como por exemplo, o metanol, etanol, propanol e butanol (HUIXIA et al., 2014). O metanol e o etanol são utilizados mais frequentemente, sendo o primeiro o mais empregado devido ao seu baixo custo e alta reatividade. No entanto, o metanol é um composto tóxico e de origem predominantemente não renovável (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).

Devido a isso, o etanol está se tornando cada vez mais popular, por ser menos tóxico e produzido a partir de fontes renováveis, mesmo apresentando menor reatividade que o metanol para a reação de transesterificação, sendo necessário utilizá-lo na forma anidra, aumentando o custo da produção de biodiesel por esta rota (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b). O etanol no Brasil é proveniente totalmente de

biomassa renovável. Devido a isso, a rota etílica é justificada pelo grande potencial da tecnologia de obtenção de etanol a partir da cana-de-açúcar (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).

A Figura 5 ilustra todas as etapas do processo industrial da produção do biodiesel por transesterificação.

**FIGURA 5-** Etapas do preparo industrial de Biodiesel.



**Fonte:** Adaptado de Parente (2003).

Observando a Figura 5 podemos concluir que a preparação do biodiesel em escala industrial pode ser divididas nas seguintes etapas:

- **Preparo da matéria-prima:** A matéria-prima utilizada nesse processo deve ser pouco ácida e praticamente isenta de água, sendo muitas vezes necessária a neutralização do meio através de lavagem com uma base e posterior secagem para a remoção de água.
- **Reação de transesterificação:** Como explicado anteriormente, esta é a etapa onde ocorre a transformação dos triglicerídeos em ésteres alquílicos.
- **Separação de fases:** Após a etapa de transesterificação são formadas duas fases distintas, onde uma delas é rica em glicerina e a outra em ésteres alquílicos, podendo ser separadas por decantação ou centrifugação.
- **Recuperação do álcool:** As duas fases formadas são submetidas a um processo de evaporação, a fim de separar o álcool dos constituintes não voláteis, sendo que os vapores são liquefeitos em um condensador apropriado.
- **Purificação dos ésteres:** Esta etapa consiste basicamente em neutralizar a fase rica em ésteres com uma solução básica ou ácida, dependendo do tipo de catalisador utilizado. Após a neutralização, o biodiesel obtido deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecida pela a ANP (Resolução n° 7) para serem usados em motores do ciclo diesel.

## 2.2. Catalisadores para produção de biodiesel

A catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria, chamado catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem que seja consumido no processo (IUPAC,1976). Em consequência desta definição poderia supor-se que a duração do catalisador seria ilimitada. Na prática tal fato não se

---

verifica, para o que concorrem várias formas de desativação. Contudo o tempo de vida do catalisador ativo é sempre muito maior que a duração do ciclo reacional (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

No Brasil, é surpreendente constatar que apesar da catálise estar presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, somente no início dos anos de 1970 começaram a surgir as primeiras atividades de pesquisa nesta área no país. Essas atividades, realizadas em São Paulo e no Rio de Janeiro, em níveis acadêmicos e industriais, estavam ligadas essencialmente à catálise heterogênea aplicada a processos petroquímicos, mantendo-se até hoje como a principal atividade na área de catálise (ZULLAIKAH et al., 2005).

Os catalisadores podem ser classificados em dois grandes grupos, homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida, podendo ter propriedades básicas ou ácidas.

### **2.2.1. Catalisadores homogêneos**

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Neste caso, a reação química ocorre na interface entre as duas fases, e a velocidade será em princípio, proporcional à área respectiva (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Na produção de biodiesel, a catálise homogênea tem sido utilizada, podendo ser básica (NaOH ou KOH, ou seus alcóxidos correspondentes) ou ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl ou  $\text{HNO}_3$ ). A catálise homogênea básica vem sendo preferida à ácida por evitar a corrosão de equipamentos, como os reatores, causada pelos ácidos quentes, pelo fato do uso de bases requerer condições mais brandas de reação e devido à velocidade da transesterificação ser muito maior (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010b).

---



Os catalisadores ácidos podem ser vantajosos quando se utilizam óleos vegetais de baixa qualidade, que possuem alto teor de ácidos graxos livres e água, mesmo considerando que neste caso a reação demanda maior tempo, temperaturas de reação (em torno de 200-250°C) elevadas e altas razões molares de álcool/óleo (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010c).

As presenças de água e ácidos graxos no meio reacional prejudicam a transesterificação catalisadas por base. A água hidrolisa o biodiesel formando ácidos graxos que reagem com o catalisador, dando origem a sabões (sais de ácidos graxos, como  $\text{RCOO}^-\text{Na}^+$ ). Logo, a saponificação consome o catalisador e dificulta a purificação do produto, o que pode aumentar o custo final, além de diminuir sua qualidade e gerar maior carga de efluentes (BART; PALMERI; CAVELLARO, 2010c).

Dentre as desvantagens da catálise homogênea estão: a impossibilidade de reutilização dos catalisadores, o favorecimento de formação de emulsões no processo de separação do biodiesel e a diminuição da pureza da glicerina obtida no processo de transesterificação em decorrência da contaminação do catalisador residual nesta fase.

Para contornar estes problemas estuda-se a utilização de catalisadores heterogêneos, que simplificam o processo de produção e purificação de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gorduras, reduzindo o impacto ambiental e o custo do processo.

### **2.2.2. Catalisadores heterogêneos**

Em catálise heterogênea são possíveis diversas combinações de fases e processos de obtenção, sendo a impregnação de um composto ativo a um sólido insolúvel um dos mais utilizados. A dispersão da fase ativa em um suporte sólido além de aumentar a performance em termos de atividade e/ou seletividade, tem como principal objetivo facilitar a separação, remoção e reutilização do catalisador, permitindo ainda, que o mesmo seja mais facilmente manuseado e tenha menor toxicidade quando comparado com o catalisador homogêneo (SHAIKH, 2014) .

---

Na catálise heterogênea, a reação se desenvolve sobre pontos específicos do catalisador, nomeados de sítios catalíticos. Em situações ideais, a velocidade da reação é diretamente proporcional ao número de sítios catalíticos, que por sua vez é proporcional a área específica ou total do catalisador heterogêneo (KNOTHE et al., 2007).

Em geral, uma reação catalítica heterogênea se divide em cinco etapas principais, sendo a primeira a difusão dos reagentes da fase fluida até o sítio ativo, seguida pela adsorção química dos reagentes, processo no qual as moléculas destes reagentes farão ligações químicas com o sítio catalítico, ativando, desta forma, ligações específicas formando assim espécies ativadas. Estas espécies, devido à pequena mobilidade, se juntam formando o complexo ativado, precursor dos produtos de reação. Em outra etapa, ocorre um rearranjo eletrônico, em que os produtos de reação saem da superfície do catalisador liberando assim o sítio para outras moléculas de reagente; esta etapa é chamada de dessorção. A eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador é a última etapa do processo catalítico, que consiste na difusão do produto recém sintetizado para o meio (SOUSA, 2011).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em catalisadores mássicos ou catalisadores suportados, sendo os catalisadores mássicos constituídos de aglomerados formados por grãos da fase ativa pura, ou quase pura, com dimensões maiores que alguns milímetros, onde a superfície e o interior das partículas possuem natureza química semelhante, enquanto os catalisadores suportados possuem natureza da superfície ativa diferentes do interior ou suporte; de maneira geral, este suporte não apresenta atividade catalítica sozinho, não podendo realizar assim a transformação química desejada (CIOLA, 1981; FIGUEIREDO et al., 1989).

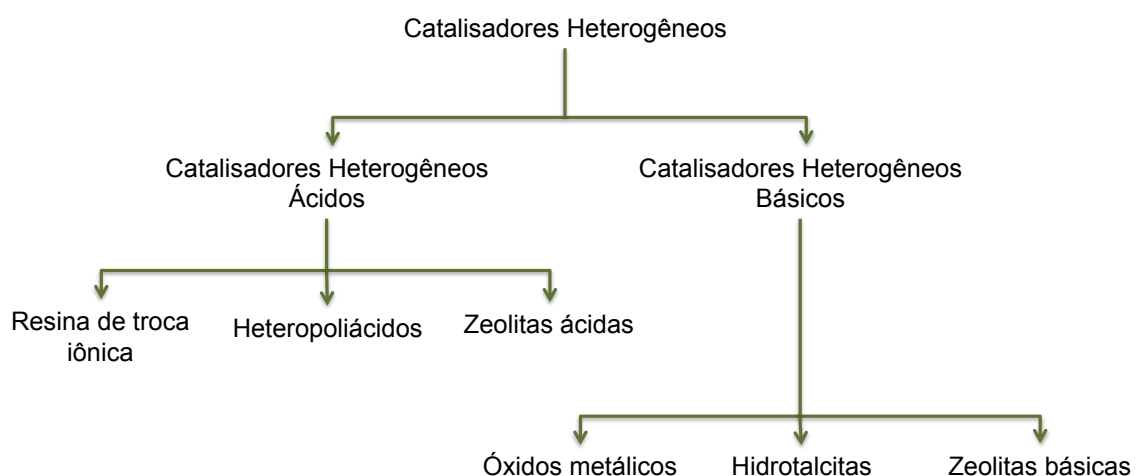
Muitos materiais tem sido propostos como catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, embora exista alguns desafios a serem contornados. Entres esses desafios está o problema relacionado com a desativação causada principalmente por envenenamento e lixiviação. O envenenamento dos catalisadores é mais expressivo quando se utiliza óleos

---

vegetais usados no processo. Já a lixiviação é o mecanismo mais frequente na desativação, causando a contaminação do produto e elevando o custo operacional. Outro problema relacionado a esse tipo de catalisador é o seu menor desempenho quando comparado com os catalisadores homogêneos, sendo necessárias condições mais severas de operação (LAM; LEE; MOHAMED, 2010; REFAAT, 2009; REFAAT, 2011) .

Entre os materiais comumente relatados na literatura que são empregados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel estão: resinas de troca iônica, heteropoliácidos, zeolitas ácidas e básicas, óxidos metálicos e hidrotalcitas (ULLAH et al., 2015). A classificação dos catalisadores heterogêneos é representada pela Figura 6.

**FIGURA 6-** Classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.



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

As resinas de troca iônica são materiais insolúveis, altamente ácidos e que têm se mostrado como um catalisador heterogêneo promissor para a esterificação, substituindo o  $H_2SO_4$ . Feng e colaboradores (2010) utilizaram as resinas de troca iônica para a transesterificação de óleo de cozinha usado

com grande quantidades de ácidos e água. Os autores observaram que a grande porosidade destes materiais favoreceu o acesso dos reagentes aos sítios ativos, resultando em uma taxa de conversão elevada.

Os heteropoliácidos são considerados excelentes catalisadores para todos os tipos de reações ácidas, tanto em fase homogênea quanto heterogênea, apresentando maior acidez quando comparados com catalisadores ácidos convencionais, resinas ácidas e  $H_2SO_4$  (OKUHARA, 2002; ENGIN et al., 2003). Durante a última década, foram estudados mais de 100 heteropoliácidos, variando sua estrutura e composição, mostrando que efeito catalítico destes matérias depende principalmente de três fatores, acidez, estrutura e natureza dos reagentes utilizados na reação (ULLAH et al., 2015).

Entre os catalisadores inorgânicos sólidos, as zeolitas são materiais extremamente importantes, devido a forma e tamanho dos poros, a força e distribuição dos sítios ácidos e a hidrofobicidade da superfície, que podem ser obtidas pela síntese de diversas estruturas cristalinas, variando a razão Si/Al (LIU et al., 2006). Testes catalíticos utilizando as zeolitas como catalisador na reação de transesterificação foram investigados por vários pesquisadores nos últimos anos, mostrando que apesar do bom rendimento de conversão de ésteres, as reações utilizando zeolitas ácidas apresentaram formação de subprodutos devido a elevada temperatura de reação (ULLAH et al., 2015). Já as zeolitas básicas, carregadas com diferentes metais apresentaram rendimento de conversão superiores as ácidas em temperaturas amenas (RAMOS et al., 2008).

Os catalisadores heterogêneos básicos apresentam elevada atividade catalítica na reação de transesterificação quando comparados com os catalisadores heterogêneos ácidos, sendo mais adequados para óleos com baixo teor de ácidos graxos livres (EIJIKEME et al., 2010).

As hidrotalcitas que apresentam uma elevada atividade na reação de transesterificação, têm despertado o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de catalisadores ecologicamente corretos. Silva et al. (2010)

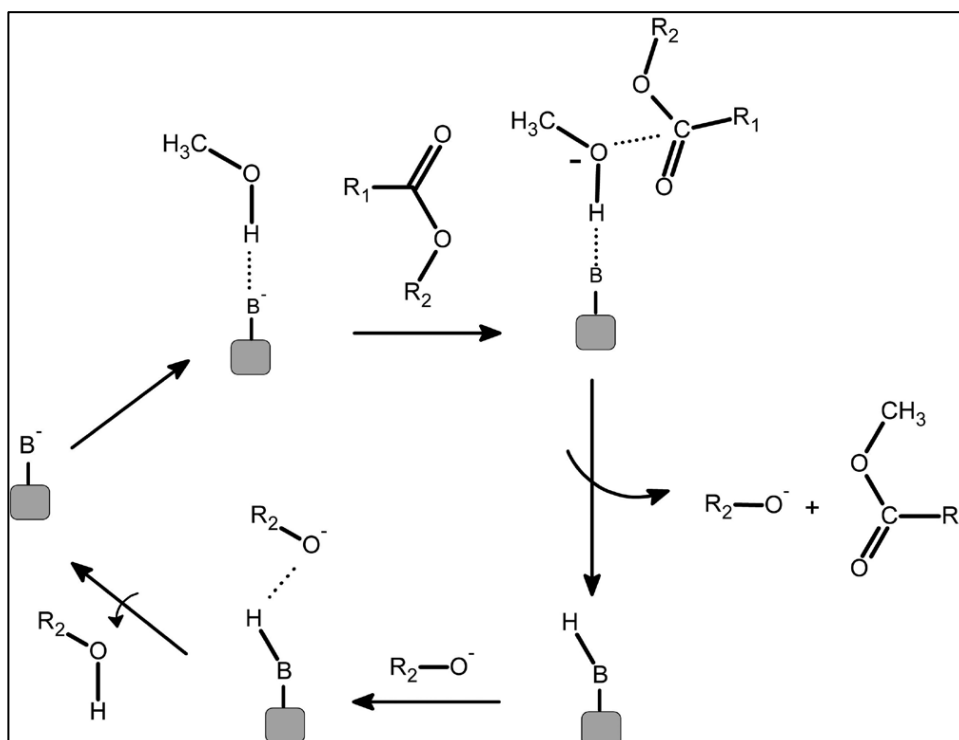
---

investigaram hidrotalcitas Mg/Al como catalisador para a produção de biodiesel de óleo de soja e observaram que com o aumento da razão Al/(Mg+Al) há o aumento na atividade catalítica. Os autores obtiveram rendimento máximo de conversão de 90% com razão molar metanol/óleo 13:1 a 230°C após uma hora de reação.

Entre os catalisadores heterogêneos básicos, os óxidos metálicos tem se destacado devido a sua elevada eficiência na reação de transesterificação de óleos. Segundo Romero e colaboradores (2011), para produzir 8000 toneladas de biodiesel, são necessárias 88 toneladas de NaOH, no entanto, se o catalisador for substituído por MgO suportado, a quantidade de catalisador reduz para 5,6 toneladas para a produção de 1 milhão de toneladas de biodiesel.

A estrutura dos óxidos metálicos é constituída por íons de metais positivos (cátions) que possuem acidez de Lewis, ou seja, eles se comportam como receptores de elétrons, e os íons de oxigênio negativos (ânions), que se comportam como receptores de prótons sendo, portanto, bases de Bronsted, implicando assim a adsorção das espécies (REFAAT, 2011). A Figura 7 representa o mecanismo reacional para a reação de transesterificação metálica utilizando um catalisador heterogêneo básico.

**FIGURA 7-** Mecanismo reacional para a reação de transesterificação em meio heterogêneo.



Fonte: Cordeiro et al. (2011).

Pode-se observar a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Esta interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a conseqüente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011).

Sendo assim, torna-se interessante a busca de catalisadores básicos sólidos de óxidos metálicos que apresentem alta atividade para a reação de transesterificação e que sejam estáveis no meio reacional.

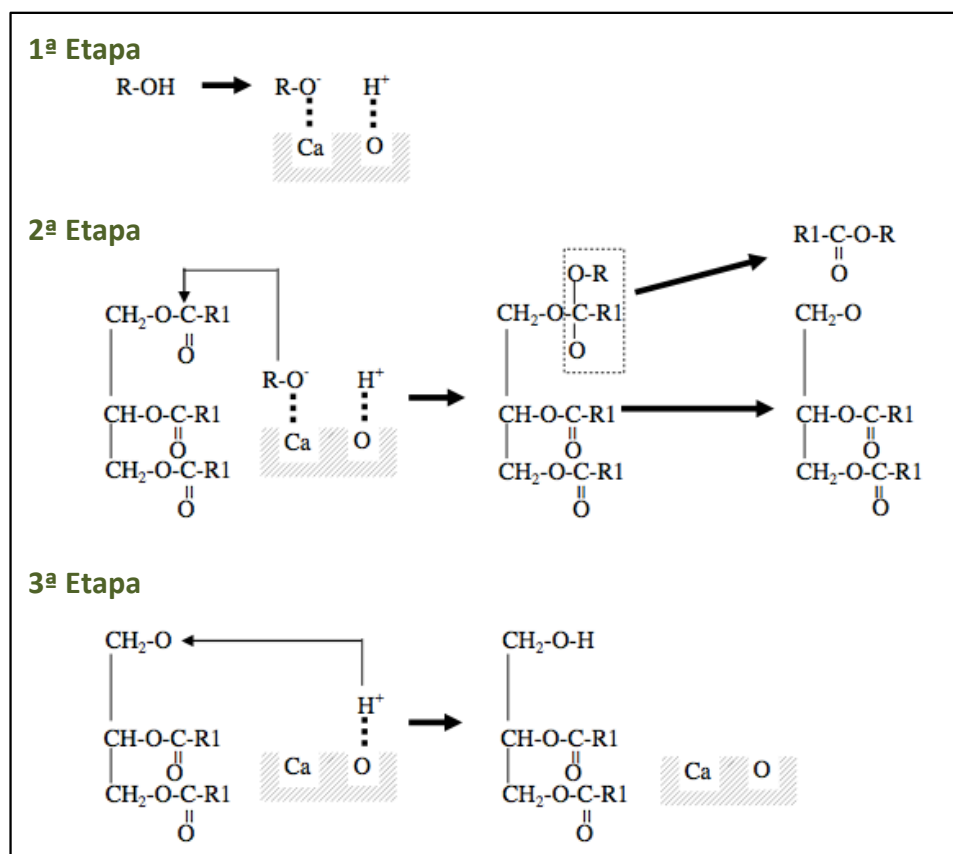
### 2.2.3. Óxido de Cálcio

Entre vários catalisadores heterogêneos de óxidos metálicos reportados na literatura, o óxido de cálcio (CaO) tem se destacado como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, mostrando bom potencial na reação de transesterificação, pois, além de ser um catalisador passível de ser reutilizado, possui boa tolerância a ácidos graxos livres presentes no meio reacional, o que permite o uso de óleos de baixa qualidade (óleos usados), baixo custo, fácil preparação, não corrosivo e apresenta alta atividade em condições amenas de reação (MA & HANNA, 1999).

O CaO é um óxido de metal alcalino terroso o qual é formado por cristais iônicos e sua basicidade origina-se na superfície do seu ânion oxigênio. Sua acidez de Lewis do cátion metálico é fraca devido à sua baixa eletronegatividade, sendo assim, o oxigênio conjugado apresenta propriedades básicas fortes (IIZUKA et al, 1971).

Uma vez apresentado o mecanismo de reação para catalisadores básicos, a Figura 8 propõe o mecanismo de transesterificação metílica catalisada pelo CaO, uma vez que este é o óxido metálico selecionado como catalisador para o uso na reação desejada.

**FIGURA 8-** Reação de transesterificação catalisada por CaO.



**Fonte:** Kouzu (2008).

Como pode ser observado na Figura 8, na primeira etapa da reação ocorre a abstração do próton do álcool pelos sítios básicos do catalisador de cálcio, formando o ânion metóxido na sua superfície. Na segunda etapa, o íon metóxido ataca o grupo carbonila da molécula de triglicerídeo, gerando assim um intermediário tetraédrico, que se rearranja de maneira a formar um ânion diglicerídeo e um éster metílico. Na terceira etapa, o ânion diglicerídeo é então estabilizado pelo próton presente na superfície do catalisador, o qual é restaurado ao fim do ciclo. O ciclo continua até que os grupos carbonila do triglicerídeo sejam atacados pelos íons metóxido, formando assim um mol de glicerol, 3 mols de éster metílicos (Kouzu et al., 2008).

Uma das primeiras pesquisas que utilizou o CaO como catalisador, de Peterson e Scarrah, em 1984, relatou o estudo de 28 sistemas de catálise heterogênea para a transesterificação de óleo de colza, dentre eles o uso de



CaO puro e misto (CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e os resultados evidenciaram o potencial do CaO como catalisador na transformação de triglicerídeos em ésteres metílicos (PETERSON & SCARRAH, 1984) .

No ano de 1999, Gryglewicz mostrou que a utilização do CaO como catalisador heterogêneo diminui o custo do processo, pois além de haver a diminuição no número de fases na produção do biodiesel, a utilização deste catalisador não forma produtos indesejáveis, devido a sua baixa solubilidade.

Liu e colaboradores (2008a) descobriram que pequenas quantidades de água podem melhorar a atividade catalítica do CaO e o rendimento do biodiesel, uma vez que O<sup>-2</sup> na superfície do catalisador extrai H<sup>+</sup> da molécula de água para formar OH<sup>-</sup> que subsequentemente extrai H<sup>+</sup> do metanol para formar ânions metóxido, que são os verdadeiros catalisadores da reação de transesterificação. No entanto, se a quantidade de água adicionada ao metanol for superior a 2,8% em peso de óleo, o éster metílico de ácidos graxos irá hidrolisar em condições básicas para gerar ácidos graxos, os quais podem reagir com CaO e formar sabão.

Estudos feitos por Kawashima e colaboradores (2008) investigaram treze tipos diferentes de óxidos metálicos contendo cálcio, bário, magnésio ou lantânio para serem avaliados na reação de transesterificação. Os resultados mostraram que os catalisadores contendo Ca apresentaram maior atividade catalítica na reação de transesterificação quando comparados com os demais metais. A fim de avaliar a influência das espécies hidratadas e carbonatadas, a transesterificação de óleo de soja em refluxo de metanol foi realizada na presença de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaCO<sub>3</sub>. No tempo de reação de 1 hora, o rendimento de éster metílico de ácidos graxos (FAME) foi de 93% para CaO, 12% para Ca (OH)<sub>2</sub>, e 0% de CaCO<sub>3</sub>.

Kouzu et al. (2008) reportaram que, nas mesmas condições de reação, tanto o CaO quanto o NaOH em fase homogênea, apresentaram conversão total de FAME. Os autores destacaram que CaO provavelmente trará maiores vantagens que o NaOH devido à sua fácil recuperação e purificação do produto, menor toxicidade, causando assim menor impacto ambiental. Sakai et

al. (2009) confirmaram esta vantagem através da realização de um estudo de viabilidade econômica em quatro processos de batelada para a produção de biodiesel utilizando um catalisador homogêneo (KOH) e um catalisador heterogêneo (CaO) com processo de purificação com água quente e processo de destilação a vácuo do FAME. Entre os quatro processos, os custos de produção envolvidos para a purificação dos produtos utilizando o catalisador de CaO mostraram-se muito menores que aqueles do processo utilizando um catalisador básico heterogêneo.

Liu e colaboradores (2008b) investigaram o metóxido de cálcio como catalisador na transesterificação de óleo de soja para o biodiesel com metanol. Os resultados mostraram que este apresenta forte basicidade e uma elevada atividade catalítica, mostrando ser um catalisador heterogêneo básico promissor, apresentando um rendimento de 98% de biodiesel em 2 h de reação. A ordem de reatividade proposta pelo autor foi  $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{CaO} < \text{Ca}(\text{CH}_3)_2$ , estando de acordo com a teoria de base de Lewis: os metóxidos de metais alcalino-terrosos são mais básicos que os seus óxidos, que são mais básicos do que os seus hidróxidos.

Em 2009, Nakatani e colaboradores testaram o CaO na reação de transesterificação entre metanol e óleo de soja na razão 6:1, a 65°C, por 4 horas, utilizando 20% do catalisador; os resultados mostraram a eficiência deste catalisador que apresentou 99% de conversão nestas condições de reação. No mesmo ano, Kouzu e colaboradores relataram a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  para a solução, havendo assim contribuição homogênea de 10,5% deste catalisador, podendo ser solucionada com a purificação do produto final com resina catiônica.

A fim de contornar este problema, muitos pesquisadores tem investigado a utilização de CaO suportado em diferentes matrizes sólidas. Castro e colaboradores (2014) sintetizaram catalisadores de CaO suportado em óxidos mistos de MgAl e testaram na reação modelo entre acetato de metila e etanol em condições amenas. Os resultados mostraram que o catalisador apresentou excelente desempenho catalítico, sendo de 85% a conversão em apenas quinze minutos de reação, e que a impregnação deste

catalisador em uma matriz sólida aumenta sua estabilidade, não havendo contribuição homogênea para a reação.

### 2.3. Suportes Magnéticos

A utilização de suportes nos catalisadores apresentam algumas vantagens, como (SZABÓ, 1976; DROGUETT, 1983):

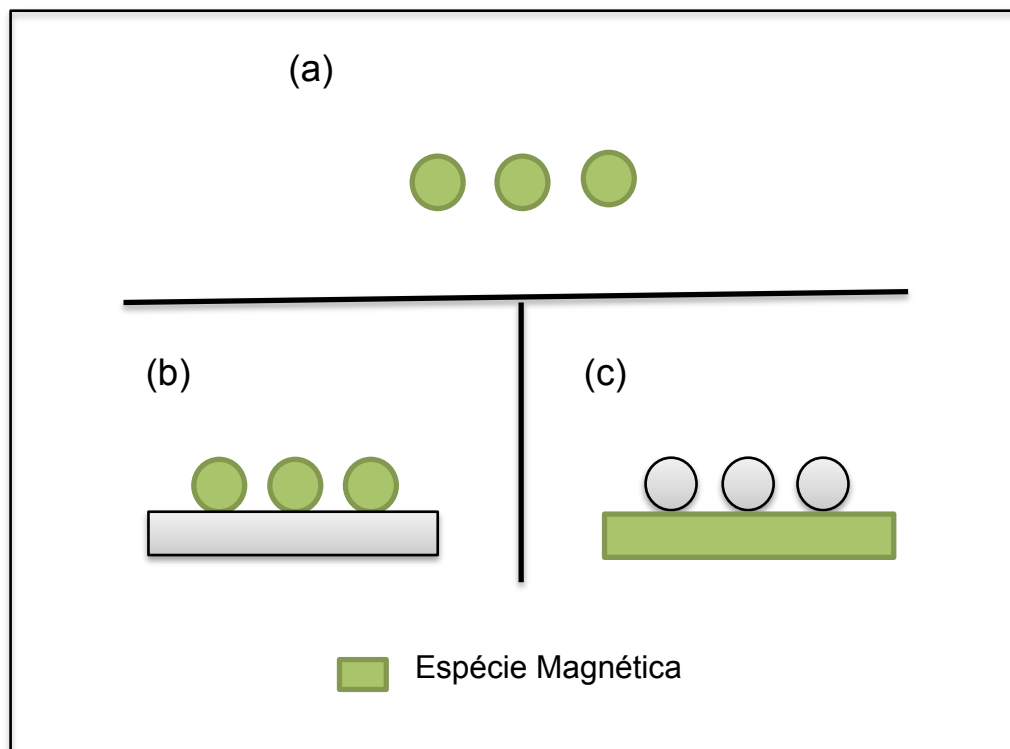
- Elevada área superficial específica da fase ativa, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo;
- Garantem uma distribuição mais uniforme das espécies ativas;
- Melhoram a estabilidade do catalisador, evitando assim a sinterização da fase ativa por efeito da alta temperatura;
- Facilitam a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, como nas oxidações, evitando a acumulação de calor e o aumento de temperatura
- Melhoram as características mecânicas nos leitos catalíticos industriais, evitando a sua desintegração e garantindo uma vida útil prolongada;
- Melhoram a atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência ao envenenamento;
- Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo.

Entre diversos materiais que podem ser utilizados como suporte para catalisadores, os materiais magnéticos tem despertado grande interesse nos últimos anos devido ao enorme potencial para aplicações em diversas vertentes tecnológicas, industriais, geológicas, biológicas e médicas (TEJA & KOH, 2009) .

---

A Figura 9 representa as três maneiras que os materiais magnéticos podem ser usados em um sistema catalítico.

**FIGURA 9-** Utilização de partículas magnéticas em catálise



**Fonte:** Adaptado de Jacinto (2010)

Como pode ser observado, a Figura 9a representa a produção de catalisadores não suportados que são intrinsecamente magnéticos. Shi e colaboradores observaram que este tipo de catalisador pode ser separado facilmente do meio reacional com o auxílio de ímã, apresentando seletividade >99% ao produto principal para todos os substratos, de acordo com a reação desejada (SHI et al., 2007). A Figura 9b representa partículas magnéticas suportadas em uma matriz sólida, preferencialmente de elevada área superficial. O uso de um suporte de alta área superficial pode garantir a estabilidade das partículas catalíticas e dispensar o uso de estabilizantes superficiais. A razão entre massa das partículas catalíticas e massa do suporte catalítico, porém, deve ser suficientemente alta para que o material

magnético consiga carregar o suporte em uma fase líquida na presença de um campo magnético. Além disso, a técnica é também restrita a catalisadores que possuam propriedades magnéticas intrínsecas (JACINTO, 2010).

A estratégia que melhor se adequa à utilização de materiais magnéticos em catálise é representado pela Figura 9c, que pode contornar as limitações descritas anteriormente. Neste método, não há a necessidade do uso de uma fase catalítica magnética, uma vez que o transporte magnético do catalisador na fase líquida passa a ser um trabalho exclusivo do suporte, que constitui a própria fase magnética (JACINTO, 2010).

Os materiais magnéticos são divididos em grupos distintos, de acordo com o seu comportamento magnético. A classificação destes materiais é definida pela extensão da interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons dos materiais sólidos com o campo magnético aplicado. Estes materiais podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos (BONGERS, STUYTS, GROENOU, 1968).

Os materiais diamagnéticos apresentam força de repulsão ao campo aplicado, pois eles 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 (OTHMER, 1983; BASSALO, 1994). 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

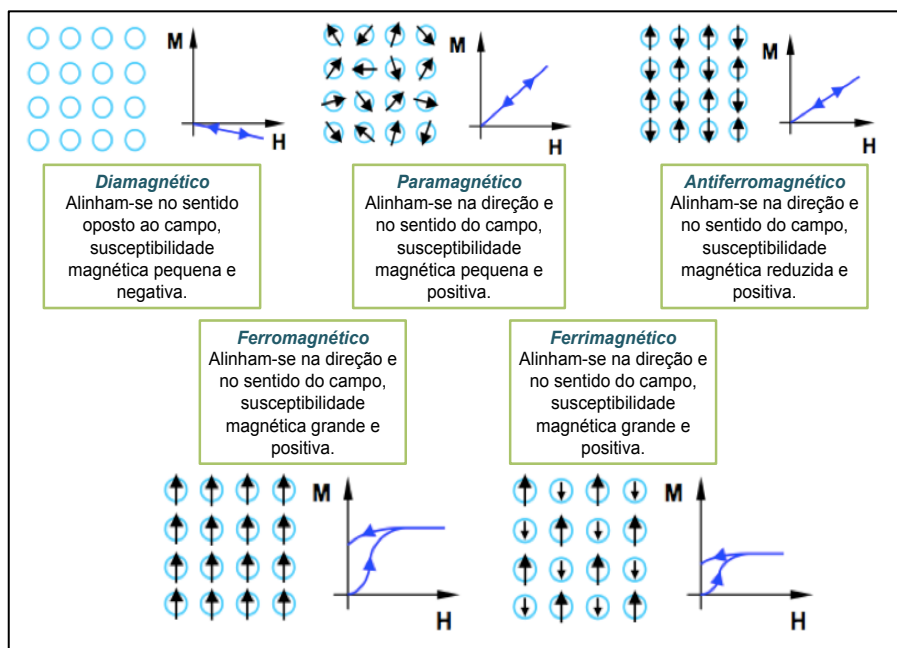
---

aplicado. Acima de uma temperatura crítica, conhecida como temperatura de Néel, estes materiais tornam-se paramagnéticos (OTHMER, 1983).

Os materiais que possuem seus dipolos magnéticos alinhados paralelamente são classificados como ferromagnéticos. O fato dos seus dipolos estarem alinhados facilita muito a sua magnetização. Assim como os materiais antiferromagnéticos, estes se tornam paramagnéticos acima da temperatura de Curie (OTHMER, 1983).

Por fim, os 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, o 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). A Figura 10 resume os materiais magnéticos em suas cinco categorias, como explicado a cima.

**FIGURA 10-** Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas MxH para as diferentes classes de materiais magnéticos.



**Fonte:** Adaptado de Camilo (2006).

### 2.3.1. Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos materiais que podem ser utilizados como suportes para catalisador são de fundamental importância e determinadas pela suas propriedades magnéticas extrínsecas e intrínsecas (GOLDMAN, 2005).

As propriedades intrínsecas são aquelas essencialmente relacionadas ao tipo e à estrutura cristalina do material magnético (LIU, SELLMYER, SHINDO, 2005). As propriedades intrínsecas mais importantes são:

- **Temperatura de Curie ( $T_C$ ):**

É a temperatura onde ocorre a transição do ordenamento ferromagnético para o paramagnético; acima desta temperatura o material deixa de apresentar magnetização elevada (BONGERS, STUYTS, GROENOU, 1968).

- **Magnetização de saturação ( $M_S$ ):**

Quando um material magnético é submetido a um campo magnético de intensidade  $H$ , um processo de ordenamento dos spins na direção do campo, induz certo nível de magnetização  $M$ . O aumento da intensidade de campo acima de um valor chamado de campo crítico,  $H_{crít}$ , faz com que a parede de domínio magnético entre em movimento. As regiões que possuem domínios magnéticos orientados no mesmo sentido do campo tendem a se expandir à custa de regiões de domínio com orientações diferentes. Com o avanço do processo, todos os spins estarão alinhados numa mesma direção e a magnetização no material será máxima. A intensidade de magnetização está relacionada diretamente à estequiometria do material. Isto indica que há um limite físico para a intensidade de magnetização e este limite é denominado como magnetização de saturação (CAMILO, 2006).

---

- **Energia de anisotropia ( $E_K$ ):**

É a energia necessária para magnetizar um determinado material magnético. O fator que pode afetar a forma da curva  $M$  vs  $H$  ( $B$  vs  $H$ ), ou a forma do "loop de histerese, é a anisotropia magnética (CAMILO, 2006).

- **Anisotropia magnetocristalina ( $H_A$ ):**

São as deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas, podendo ser reduzido os efeitos danosos mediante a tratamento térmico (CAMILO, 2006).

Já as propriedades extrínsecas, além de estarem relacionadas com a estequiometria, também são afetadas por aspectos microestruturais como a porosidade, densidade, tamanho de grão e contorno de grão (LIU, SELLMYER, SHINDO, 2005). Suas propriedades mais importantes são:

- **Indução Remanente ( $B_r$ ) ou Magnetização Remanente ( $M_r$ ):**

É quando um material permanece magnetizado, mesmo sem a aplicação de um campo magnético. Estas propriedades são as responsáveis pela curva de histerese magnética (Camilo, 2006).

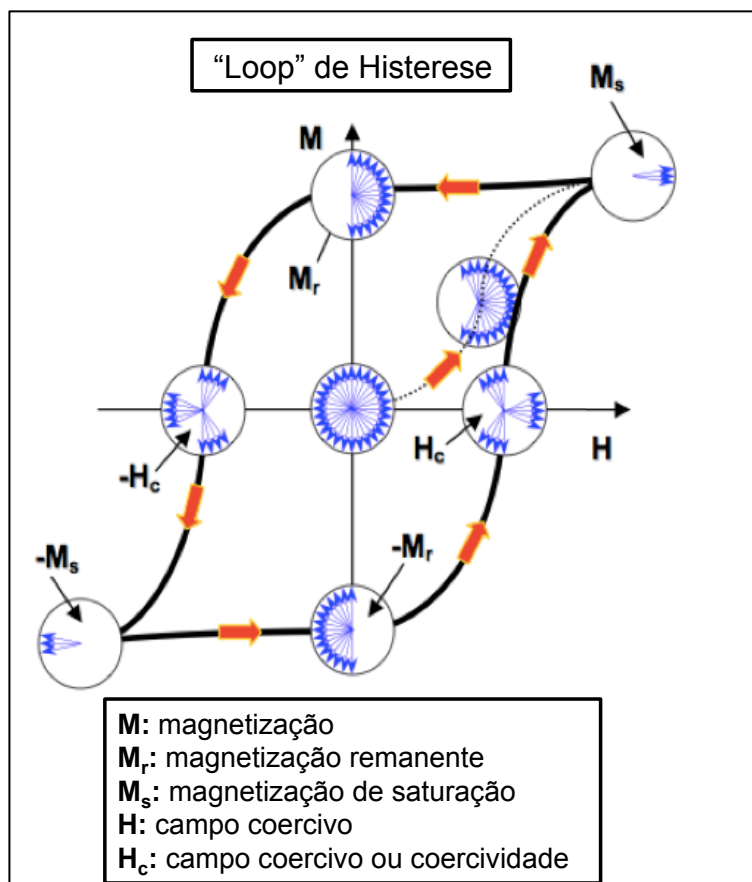
- **Coercividade ( $H_c$ ):**

É a capacidade que um material magnético apresenta de manter seus ímãs elementares presos numa determinada posição. Esta posição pode ser modificada colocando o material magnetizado num campo magnético externo. Um material que possui alta coercividade resiste bastante a mudança de posição do campo magnético externo, exigindo para a sua desmagnetização um campo externo mais forte.

O comportamento de um material magnético pode ser estudado pela curva de histerese, que correlaciona os valores de indução magnética ( $B$ ) com os valores de campo magnético ( $H$ ), representada na Figura 11.



FIGURA 11- Curva de histerese magnética.



Fonte: Adaptado de Camilo (2006).

Observando a curva de histerese, pode-se obter alguns parâmetros, como magnetização remanente ( $M_r$ ), magnetização de saturação ( $M_s$ ), campo coercivo ( $H_c$ ) e permeabilidade ( $H/B$ ). Inicialmente, a magnetização é nula a campo nulo. A curva interna do primeiro quadrante é chamada de magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial,  $x_0$ , e atingindo a magnetização de saturação. A partir daí, observa-se a irreversibilidade da curva  $M$  versus  $H$ , com os demais ramos completando o "loop" de histerese (CAMILO, 2006).

Geralmente, um bom material magnético é aquele que possui uma alta coercividade ( $H_c$ ) e elevada magnetização remanente ( $M_r$ ) após ser submetido a um campo magnético externo (LIU, SELLMYER, SHINDO, 2005). Em geral, é difícil obter grandes valores da coercividade e remanência, e com isso um alto produto de energia. Devido a essas

limitações, Kneller e Hawig propuseram no ano de 1991 o conceito denominado de “Exchange-Spring Magnets”, onde o objetivo principal era produzir um material formado por duas fases magnéticas, uma fase mole e outra fase dura, de tal forma que ambas as fases ficassem fortemente em contato via interação de troca, chamado de “Exchange-Coupling”, permitindo que a resistência à inversão da magnetização da fase dura “segure” os momentos da fase mole. Sendo assim, o material magnético possuirá as melhores características de cada fase: a alta magnetização do material mole e a alta coercividade do material duro.

Neste contexto, surgem as ferritas que tem ganhado destaque devido à sua alta coercividade, magnetização de saturação moderada, boa estabilidade e elevada dureza mecânica .

## 2.4. Ferritas

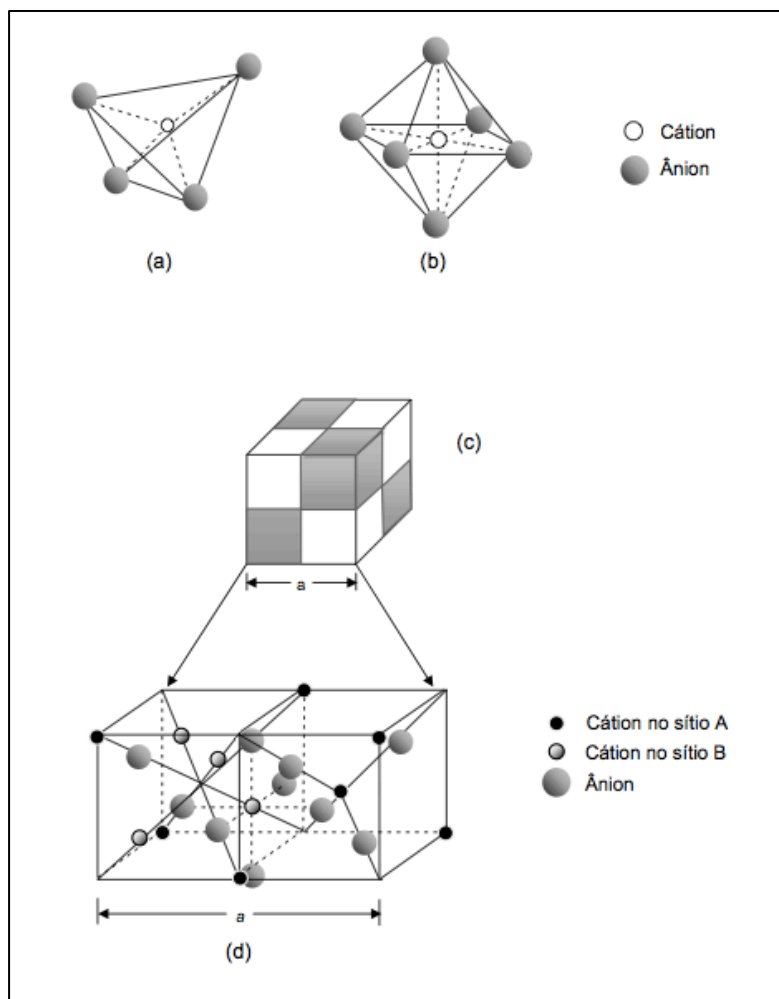
As primeiras pesquisas envolvendo as ferritas ocorreram no início dos anos 30, quando pesquisadores japoneses usaram este material no desenvolvimento de bobinas e transformadores e até meados dos anos 50 já tinham sido usadas em pesquisas no armazenamento de dados em memórias magnéticas, tanto para equipamento de áudio como para os primeiros computadores (KATO & TAKEI, 1933).

Em geral, as ferritas são materiais ferrimagnéticos constituídos por uma mistura de óxidos metálicos, onde 70% de sua composição é formada por óxido de ferro com estrutura cristalina e composições variadas (GOMES, 2010). A composição química e a distribuição cristalográfica das ferritas são classificadas em três classes diferentes, em função de sua estrutura cristalina, podendo ser hexagonais, garnetes ou espinélio (SUGIMOTO, 1999). Dentre essas, as do tipo espinélio são mundialmente mais utilizadas, devido à sua grande mobilidade catiônica, que pode oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (GOMES, 2010).

As ferritas com estrutura do tipo espinélio apresentam fórmula genérica  $M^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ , onde  $M$  é um metal divalente tal como:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Cd^{2+}$ . Sua estrutura é formada por um empacotamento cúbico de faces centradas de átomos de oxigênio, de tal forma que os íons metálicos ocupam os interstícios entre esses átomos, gerando dois tipos de sítios. Um é chamado de sítio A ou sítio tetraédrico, pois o íon metálico (cátion) está localizado no centro de um tetraedro e os átomos de oxigênio (ânions) estão localizados nos vértices desse tetraedro, como representado na Figura 12 (a). O outro é chamado sítio B ou sítio octaédrico, pois o cátion está localizado no centro de um octaedro e os ânions estão localizados nos vértices desse octaedro como mostrado na Figura 12 (b) (CULLITY & GRAHAM, 2009).

A célula unitária do espinélio contém tantos íons que um desenho da célula completa seria complexo. Em vez disso, costuma-se dividir a célula unitária em oito partes, como na Figura 12 (c). Os quatro cubos sombreados possuem estruturas iguais entre si e o mesmo acontece com os cubos não sombreados. A estrutura dos dois cubos inferiores indicados na Figura 12 (c) é mostrada na Figura 12 (d). Observando a figura, percebe-se um cátion em simetria tetraédrica no centro do cubo da direita. Outros cátions em simetria tetraédrica também estão presentes, mas ligados a ânions de cubos vizinhos. Quatro cátions em simetria octaédrica estão presentes no cubo da esquerda: um está ligado por linhas tracejadas a seis ânions e os outros três estão ligados a ânions de cubos vizinhos. Os ânions estão arranjados de forma tetraédrica em todos os cubos (CULLITY & GRAHAM, 2009).

**FIGURA 12-** Estrutura cristalina de uma ferrita cúbica (a) Sítios tetraédricos; (b) sítios octaédricos; (c) célula unitária; (d) estrutura dos dois cubos inferiores indicados na Figura (c).

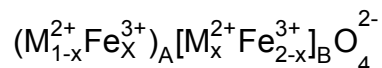


**Fonte:** Cardoso (2011).

Nem todos os sítios disponíveis na célula unitária são ocupados pelos íons metálicos; no sítio tetraédrico, a ocupação máxima é de um oitavo ( $1/8$ ), enquanto no sítio octaédrico tem-se, no máximo, metade ( $1/2$ ) dos sítios disponíveis ocupados (CULLITY & GRAHAM, 2009).

Devido à configuração adotada por esses íons, pode-se dizer que a estrutura espinélica pode observar três configurações: espinélio normal, espinélio parcialmente invertido e espinélio invertido. A representação mais completa, que indica tanto os cátions envolvidos como sua distribuição nos

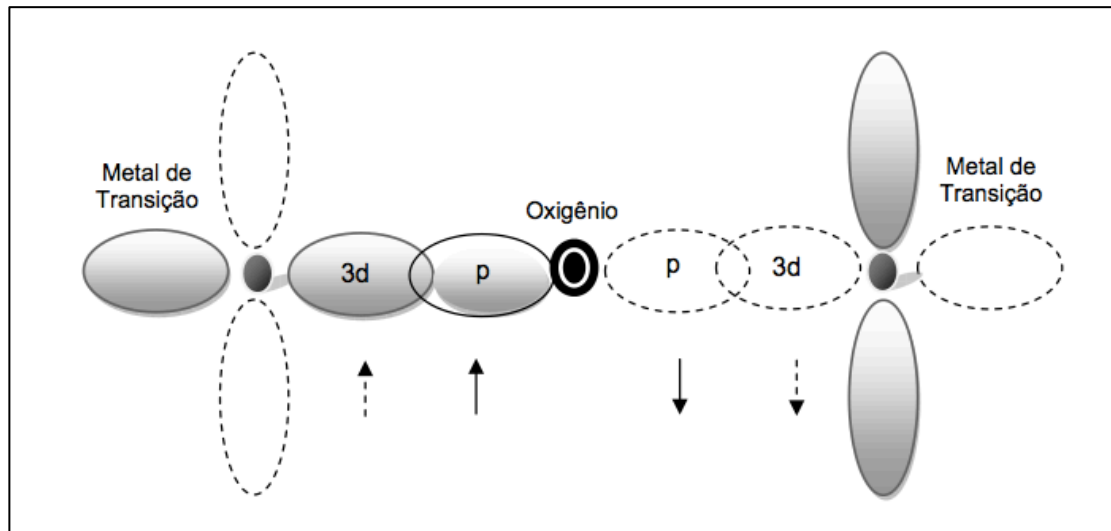
sítios tetraédricos e octaédricos, é a seguinte:



onde os parênteses e colchetes representam, respectivamente, os sítios tetraédricos (A) e os sítios octaédricos (B), e o parâmetro  $x$  indica a fração de íons divalentes nos sítios octaédricos.

Um efeito notável que tem sido investigado na síntese de ferritas do tipo espinélio é a forte dependência de propriedades sobre o estado de ordenação dos íons dentro da estrutura, em particular, a situação de distribuição de cátions. Nos metais, as interações de troca ocorrem entre átomos situados em sítios vizinhos. Nas ferritas onde o metal divalente  $M$  é um metal de transição, as interações de troca ocorrem através dos elétrons dos átomos de oxigênio e por isso são chamadas de interações de supertroca. Essas interações acontecem porque as funções de onda dos orbitais  $p$  do oxigênio se sobrepõem às funções de onda dos orbitais  $3d$  dos cátions, como mostrado na Figura 13. Os dois elétrons da última camada do oxigênio estão desemparelhados, polarizando os cátions adjacentes de  $Fe^{3+}$  que se acoplam antiparalelamente (O'HANDLEY, 1999).

**FIGURA 13-** Esquema dos orbitais  $p$  e  $d$  envolvidos na interação de supertroca.



**Fonte:** Cardoso (2011).

Os íons dos sítios A e B pertencem a sub-redes com acoplamento ferromagnético ou antiferromagnético. As interações de supertroca entre as duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins, conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de cátions nos sítios A e B, o comportamento global de uma ferrita é ferrimagnético (CULLITY & GRAHAM, 2009).

É de extrema importância o estudo prévio dos cátions que serão utilizados na obtenção das ferritas, pois a adição de cátions como impurezas na estrutura das ferritas altera não somente sua composição química, mas também as propriedades intrínsecas, como as magnéticas, elétricas e térmicas, e por fim esta alteração acaba refletindo nas propriedades extrínsecas (RABANAL, VÁREZ, LEVENFELD, & TORRALBA, 2003). Neste contexto, a Ferrita de Cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) e a Ferrita de Cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), que possuem estrutura espinélica cúbica, mostraram-se materiais promissores para este tipo de reação.

### 2.4.1. Ferrita de Cobalto

A Ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) é um material ferrimagnético que apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio, magneticamente duro, que apresenta uma alta coercitividade, de aproximadamente 5400 Oe, magnetização de saturação moderada de cerca de 80 emu/g e alto desempenho eletromagnético. Além disso, este material apresenta alta anisotropia magnética, tem uma elevada temperatura de Curie  $T_C$  ( $520^\circ\text{C}$ ), excelente estabilidade química e dureza mecânica, resistência ao desgaste e de isolamento elétrico (MOHAMED et al., 2010).

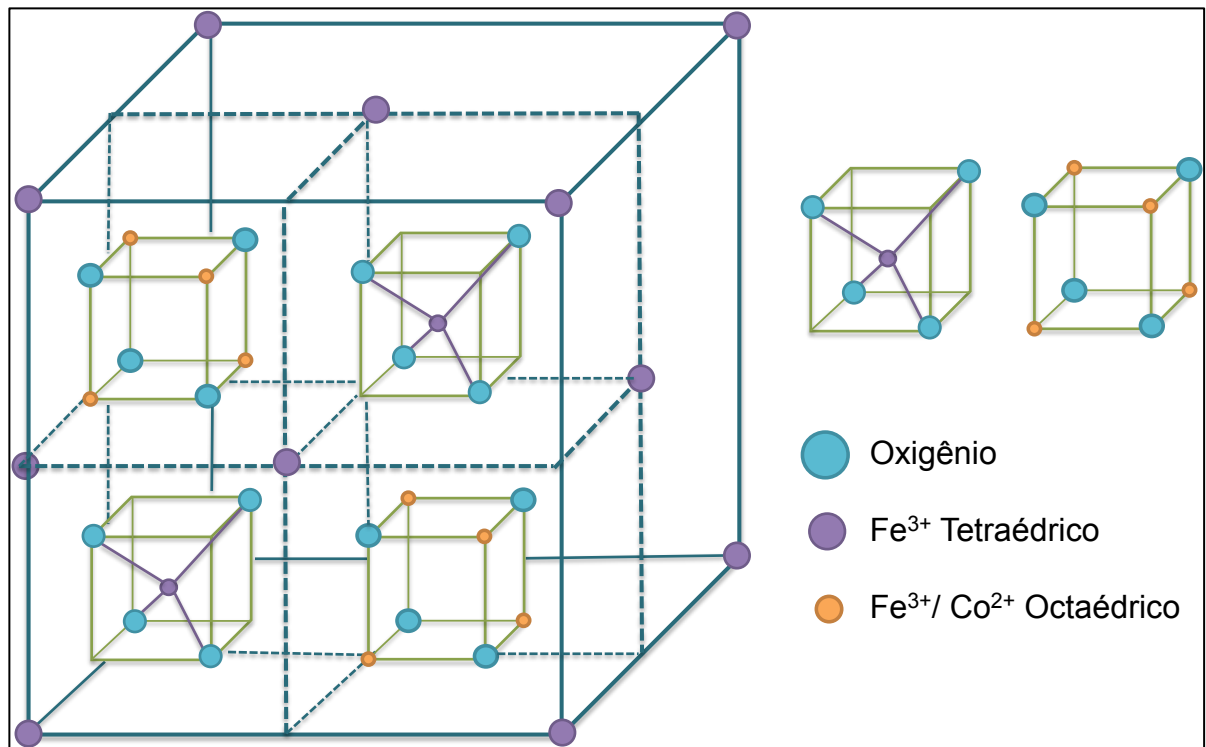
Nos últimos anos, devido ao seu grande potencial, partículas de ferrita de cobalto têm despertado o interesse de pesquisadores do mundo todo e têm sido empregadas em diferentes áreas de pesquisas, como diagnóstico e tratamento do câncer, mídia de gravação de alta densidade, como áudio e vídeo, e discos de gravação digital de alta densidade, fluidos magnéticos, administração de medicamentos magnéticos, aplicações médicas, incluindo hipertermia de radiofrequência, ressonância magnética e diagnóstico médico, fotomagnetismo, dispositivos de micro-ondas, meios de armazenamento de dados, sensores, óptica magnética, aplicações de alta frequência e catálise (MOHAMED et al., 2010; JOVANOVIC et al., 2014).

Normalmente,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  possui uma distribuição de cátions do tipo  $(\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}) [\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}] \text{O}_4$ . Para a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , quando  $x=1$  significa que a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresenta estrutura de espinélio normal e quando  $x \approx 0$  quer dizer que a ferrita possui estrutura de espinélio invertido ou parcialmente invertido (HENCH & WEST, 1990; MOHAMED et al., 2010).

Em geral, a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é considerada um material com estrutura espinélica inversa e a ocupação dos sítios depende do tipo de cátion, do método de preparação e das condições de tratamento térmico (LEONEL, 2010).

A Figura 14 representa a estrutura de espinélio da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , que se cristaliza em uma estrutura cúbica de íons oxigênio com os cátions metálicos distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos.

**FIGURA 14-** Estrutura espinélica da Ferrita de Cobalto indicando os sítios tetraédricos e octaédricos.



**Fonte:** Adaptado de Mund et al. (2011).

Em uma estrutura de espinélio normal o  $\text{Co}^{2+}$ , ocupa o sítio tetraédrico, enquanto  $\text{Fe}^{3+}$ , se situa nos sítios octaédricos. Como pode ser observado na Figura 14, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão ocupando o sítio tetraédrico, enquanto os íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão presentes no sítio octaédrico, sendo assim a estrutura espinélica da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é chamada de estrutura espinélica do tipo inversa (MOHAMED et al., 2010).

O acoplamento magnético nos espinélios é mediado por átomos de oxigênio, resultando em interação de super-troca. Devido à geometria dos



orbitais envolvidos, a maior interação de super-troca é a que ocorre entre spins de átomos situados em sítios octaédricos e tetraédricos vizinhos. Desse modo, a estrutura espinélio apresenta duas sub-redes magnéticas definidas pelos dois tipos de sítios cristalográficos. Na estrutura de espinélio invertido  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , o ordenamento anti-paralelo dos spins das duas sub-redes resulta em cancelamento dos momentos magnéticos do  $\text{Fe}^{3+}$ , de modo que o ferrimagnetismo da estrutura é atribuído apenas ao  $\text{Co}^{2+}$  (HENCH & WEST, 1990; VALENZUELA, 1994; LEONEL, 2010).

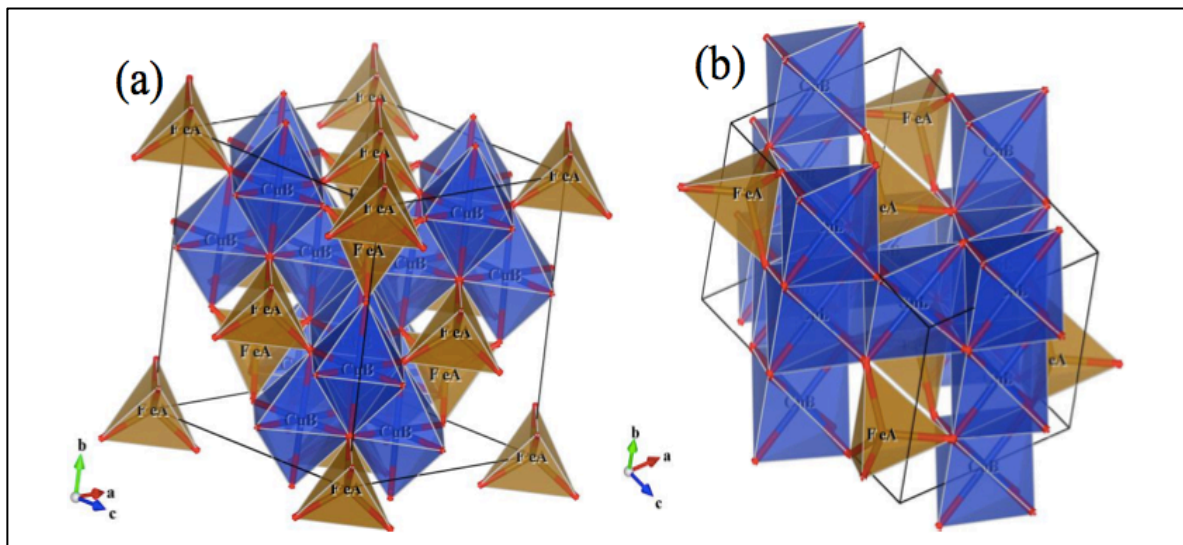
#### 2.4.2. Ferrita de Cobre

A ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) é um material ferrimagnético com temperatura de Curie de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . Geralmente, estas ferritas apresentam estrutura espinélica inversa e a distribuição dos íons de cobre entre os sítios tetraédricos e octaédricos depende do tratamento térmico empregado nas amostras (KÖFERSTEIN et al., 2014).

Estes materiais têm despertado grande interesse de pesquisadores devido às suas interessantes propriedades magnéticas, elétricas e estruturais, além do seu grande potencial de aplicação em tecnologias avançadas (KHEDR & FARGHALI, 2005; KÖFERSTEIN et al., 2014). Nos últimos anos, as ferritas de cobre tem se mostrado promissoras nas áreas de fotocatalise, como adsorventes para remoção de contaminantes de água, em reações do tipo Fenton, na síntese de medicamentos, em sensores, desenvolvimento materiais de ânodo de bateria, etc (YANG et al., 2009; TRAISTARU, 2012; RASHAD et al., 2012; WOO et al., 2008; LU et al., 2011).

Diferente dos outros tipos de ferrita, a de cobre pode ter estrutura tanto tetragonal quanto cúbica. Na Figura 15 são apresentadas as duas estruturas, onde o ferro ocupa o sítio tetraédrico e o cobre o sítio octaédrico. A metade dos íons ferro encontrados no sítio octaédrico foram ocultados para melhor visualização. Os elementos estão dispostos segundo o sítio ocupado  $\{(\text{Fe}^{3+})[\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{3+}] \text{O}_4\}$  (ANDRADE, 2012).

**FIGURA 15-** Representação da  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , com estrutura (a) cúbica e (b) tetragonal.



**Fonte:** Andrade (2012).

Alguns autores relatam que a formação da estruturas da ferrita de cobre está relacionada à temperatura e ao método de síntese. Thapa e colaboradores (2012) obtiveram ferritas de cobre cúbicas superparamagnéticas sintetizadas a partir de precursores de citrato utilizando o processo simples de rápida desidratação em fase líquida, enquanto Nedkov e colaboradores (2006) obtiveram uma ferrita de estrutura tetragonal através de um método clássico (reação no estado sólido). Estes mesmos autores também relataram que quando as amostras foram tratadas em temperatura superior a 675 K, transformavam-se de estrutura tetragonal para cúbica; mudança também relatada por Baubet e colaboradores (2000) que observaram a migração dos íons cobre em suas amostras, que receberam tratamento térmico na mesma temperatura.

Vários trabalhos na literatura sugerem que para a aplicação magnética da ferrita de cobre é interessante sintetizá-las de forma que se obtenha a ferrita com estrutura cúbica, uma vez que esta possui magnetização maior. Segundo Desari e colaboradores (2002), a estrutura cúbica da ferrita é difícil de estabilizar completamente, no entanto, este problema pode ser contornado através da pulverização por rádio frequência com o resfriamento

brusco da amostra. Através desta técnica, os autores obtiveram um material com elevada magnetização e valor de coercitividade.

---

## 3. OBJETIVOS

### 3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de catalisadores básicos com propriedades magnéticas com a finalidade de serem avaliados em reações de transesterificação. Para isso, o óxido de cálcio (CaO) foi suportado em diferentes ferritas, as quais deram a característica magnética para o catalisador. Posteriormente, o desempenho destes materiais foi avaliado nas reações de transesterificação entre acetado de metila e etanol e entre óleo de soja e etanol.

### 3.2. Objetivos específicos

- Síntese da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) pelo método convencional de coprecipitação, monitorando o tempo de envelhecimento e o fluxo de gotejamento das soluções de ferro e cobalto;
  - Síntese de ferritas pelo método de combustão usando seus respectivos nitratos e ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) como comburente;
  - Obtenção do catalisador magnético contendo CaO por impregnação úmida do nitrato de cálcio seguida de calcinação;
  - Avaliação catalítica e estabilidade dos catalisadores magnéticos na reação de transesterificação modelo entre acetato de metila e etanol e na transesterificação entre óleo de soja e etanol.
-

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

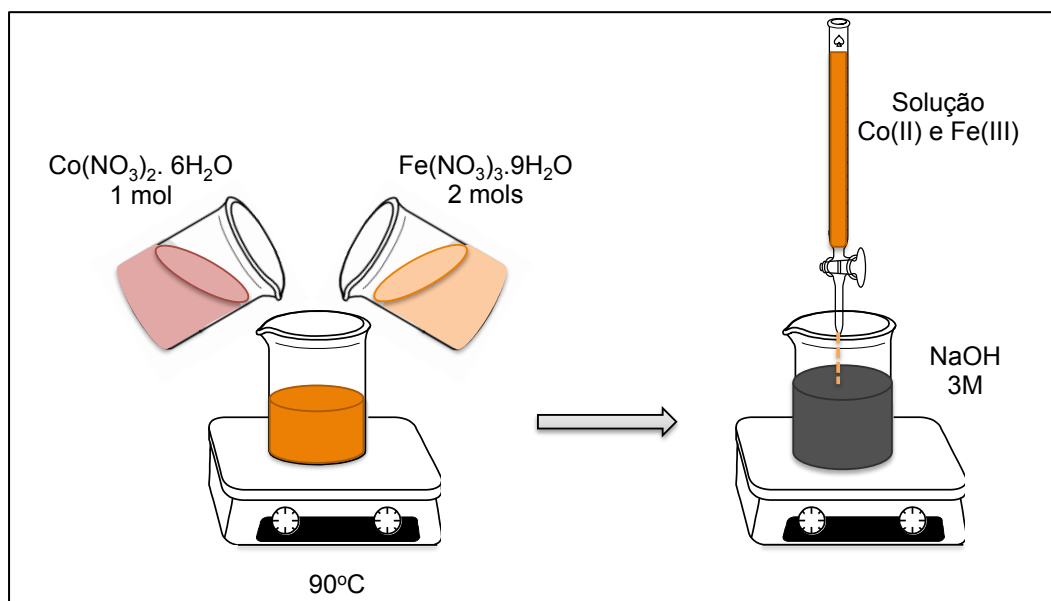
Nesta seção serão apresentados os procedimentos experimentais realizados na síntese dos catalisadores magnéticos e informações das técnicas de caracterização utilizadas.

### 4.1. Síntese da $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método de co-precipitação

Um dos materiais investigados neste trabalho foi a ferrita de cobalto sintetizada pelo método de co-precipitação. Este material foi preparado segundo metodologia modificada desenvolvida por Moraes e colaboradores (2001).

Primeiramente, foram preparados soluções de Fe(III) e Co(II) a partir dos nitrato  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , na proporção molar 2:1 respectivamente. As soluções preparadas foram co-precipitadas em uma solução alcalina 3M de hidróxido de sódio (NaOH), sem controle preciso de fluxo de gotejamento, utilizando uma bureta. As soluções foram aquecidas a  $90^\circ\text{C}$  antes da co-precipitação, pois a formação da ferrita de cobalto é favorecida termicamente. Foram obtidos materiais com tempos de envelhecimento de 5, 15, 30, 60, 120 e 180 minutos, a fim de monitorar o tempo de formação da ferrita de cobalto, como apresentado na Figura 16.

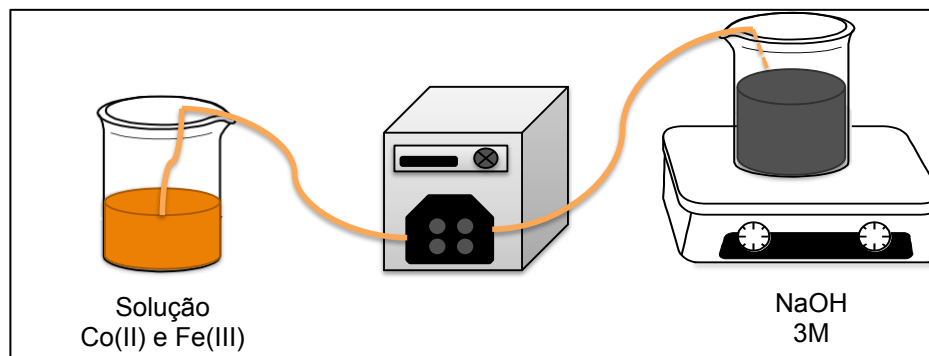
**FIGURA 16-** Síntese da ferrita de cobalto pelo método de co-precipitação sem controle de fluxo de gotejamento da solução de metais em meio alcalino.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Após selecionado o melhor tempo de envelhecimento, foi monitorado o fluxo de gotejamento da solução de metais em meio alcalino com o auxílio de uma bomba peristáltica, com fluxo de gotejamento de 1, 3, 5 e  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , no intuito de controlar o tamanho das partículas de ferrita de cobalto, representado na Figura 17.

**FIGURA 17-** Síntese da ferrita de cobalto controlando o fluxo de gotejamento da solução de metais em meio alcalino.



**Fonte:** Acervo pessoal.

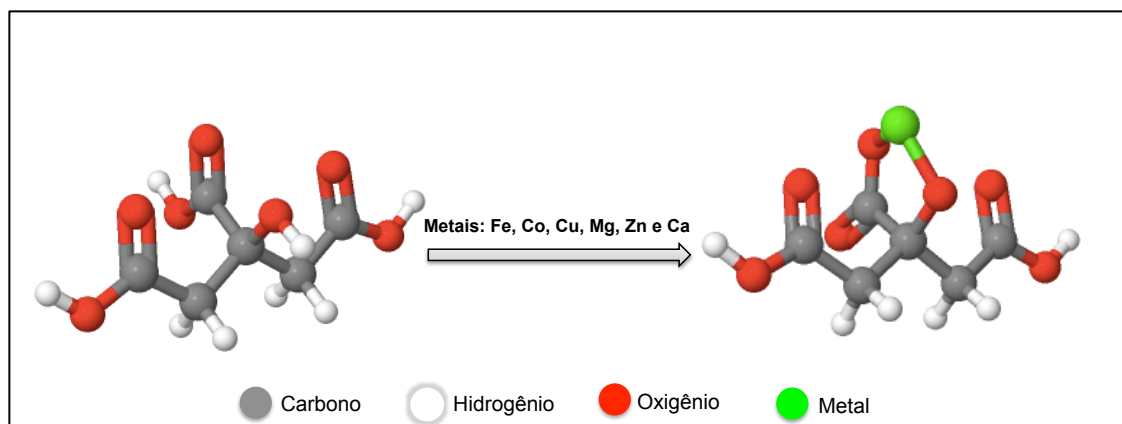
O precipitado formado foi lavado com água morna até atingir pH neutro e seco em estufa a aproximadamente 60°C por uma noite. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Energia dispersiva de raio X (EDX), fisissorção de N<sub>2</sub> (BET), Fluorescência de raios-X (FRX), DTP-CO<sub>2</sub>, dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID).

#### 4.2. Síntese da MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método citrato precursor

Foram preparadas diferentes ferritas (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, onde M= Co, Cu, Ca, Mg e Zn) segundo metodologia do citrato precursor descrito por Zhang e colaboradores (2012). Este método une os processos de geleificação e combustão, e apresenta vantagens devido ao baixo custo dos reagentes utilizados, curto tempo de preparação e relativa simplicidade.

Em um béquer, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (4 mmol), M(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (2 mmol) e ácido cítrico (9 mmol) foram completamente dissolvidos em 50 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi aquecida a 90°C em banho de silicone e agitação contínua para a remoção do excesso de solvente, formando um citrato precursor de alta viscosidade. Após a evaporação da água, a temperatura foi elevada a 300°C para a decomposição do ácido cítrico, causando a expansão do precursor devido ao aprisionamento dos gases de monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor d'água, resultando em um material semi-carbonizado, preto e frágil semelhante a uma espuma, denominada “puff” (BEZERRA, 2007).

A Figura 18 representa o método dos citratos precursores, onde está representado o ácido cítrico, que apresenta três carboxilas e um grupo hidroxila, que coordena com o íon metálico eletropositivo pela interação do átomo oxigênio eletronegativo.

**FIGURA 18-** Representação do método dos citratos precursores.

**Fonte:** Adaptado de Caffarena (2008).

As ferritas magnéticas resultantes das sínteses foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia de Energia dispersiva de raio X (EDX), fisissorção de  $N_2$  (método BET), Fluorescência de raio-X (FRX), DTP- $CO_2$  e dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID).

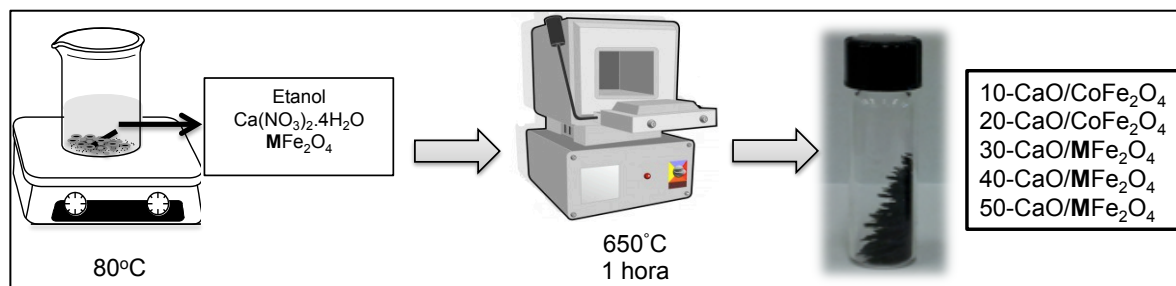
### 4.3. Preparação dos catalisadores $CaO/ MFe_2O_4$ por impregnação via úmida

As ferritas ( $MFe_2O_4$ ) foram utilizadas como suporte para adição de óxido de cálcio pelo método de impregnação via úmida. Para tal,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  foi dissolvido em 20 mL de etanol, acrescentando-se em seguida as ferritas preparadas pelo método de co-precipitação e do citrato precursor. A suspensão foi mantida sob agitação, a  $80^\circ C$ , até completa evaporação do solvente. Diferentes teores, em massa, de  $CaO$  foram estudados: 10, 20, 30, 40 e 50%. Os catalisadores de  $CaO$  suportados em  $MFe_2O_4$  foram obtidos por calcinação em mufla a  $650^\circ C$  por uma hora. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Espectros de Energia dispersiva de raios-X (EDX), fisissorção  $N_2$  (BET), Fluorescência de raios-X



(FRX), DTP-CO<sub>2</sub>, dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID). Na Figura 19 é apresentado o fluxograma com o esquema geral da sequência de preparação dos catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**FIGURA 19-** Esquema geral da sequência de preparação dos catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

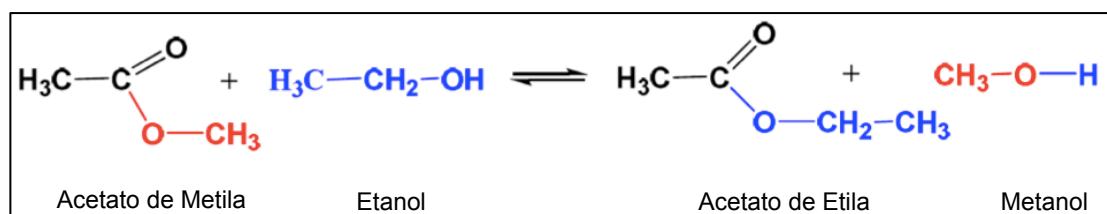


**Fonte:** Acervo Pessoal.

#### 4.4. Testes catalíticos utilizando moléculas modelo para transesterificação

A atividade dos catalisadores foi avaliada através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila (Vetec) e etanol anidro (Synth). Os reagentes utilizados e produtos formados são de baixa massa molar e, portanto, facilmente analisados por cromatografia em fase gasosa. Na Figura 20 é representada a reação modelo de transesterificação

**FIGURA 20-** Reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol.

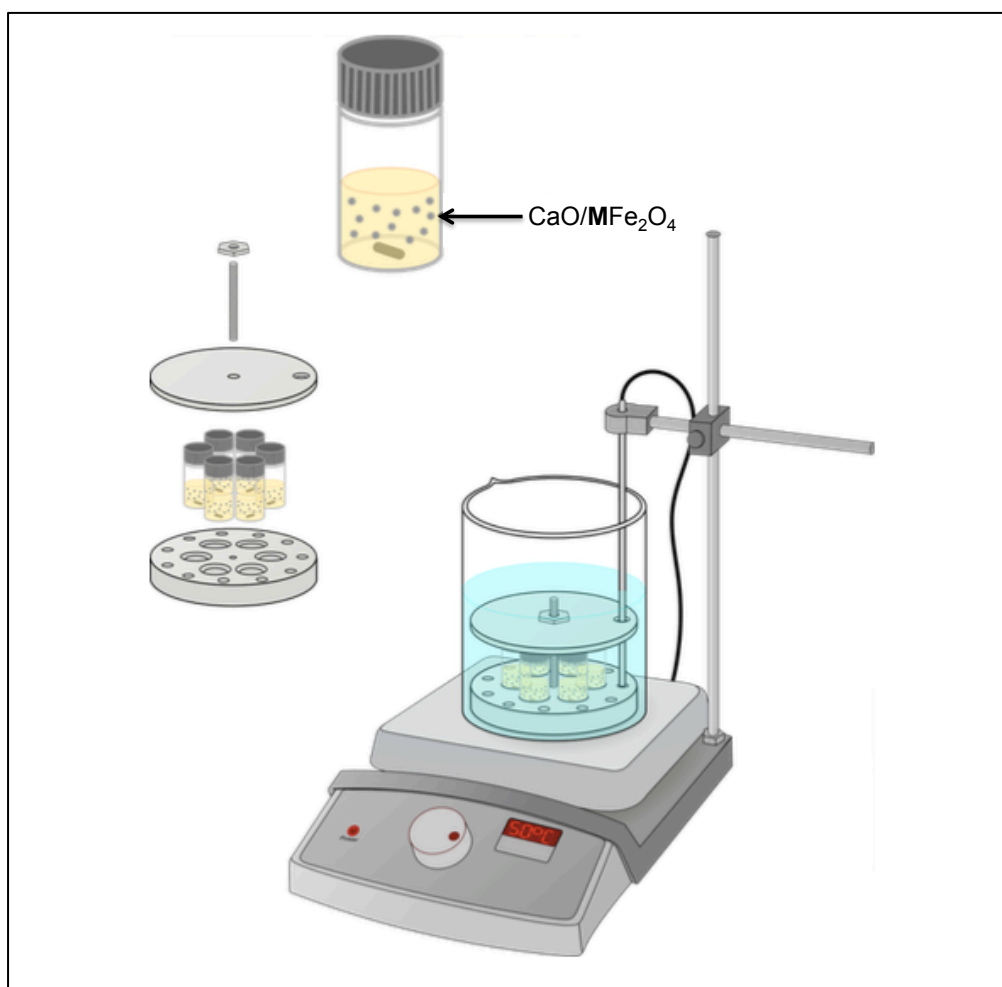


**Fonte:** Castro (2014).

Os ensaios foram realizados em micro-reatores do tipo batelada de capacidade volumétrica de 2 mL. Foram utilizadas as seguintes condições: relação molar etanol/acetato de metila = 6/1; 4% de catalisador (massa de catalisador/massa da mistura reacional), temperatura de 70°C e tempo de reação variável.

Os ensaios foram realizados em um sistema desenvolvido por Martins (2008), que é formado por um “carrossel” com 6 espaços para fixação dos micro-reatores. O carrossel foi mergulhado em um Becker contendo água previamente aquecida até a temperatura da reação (70°C) através de uma placa aquecedora com agitação magnética, como representado na Figura 21.

**FIGURA 21-** Sistema de reatores utilizados nos ensaios catalíticos.



Fonte: Adaptado de Barbosa (2014).

As reações foram interrompidas pela imersão dos reatores em banho de gelo. O catalisador foi separado e o sobrenadante recuperado para análise dos produtos por cromatografia em fase gasosa, utilizando CG Shimadzu modelo 2010 equipado com detector FID e coluna capilar RTX®-1. As condições de análise estão listadas na Tabela 1.

**TABELA 1-** Condições operacionais do cromatógrafo

Condições do cromatógrafo	
Temperatura do injetor	150°C
Temperatura do detector	170°C
Temperatura da coluna	65°C
Gás de arraste	Hélio
Fluxo total	360 mL/min
Fluxo da coluna	2,4 mL/min

Os cálculos de conversão e atividade relativa foram realizados utilizando os dados fornecidos pela cromatografia, os quais foram inseridos na seguinte equação:

$$\text{Conversão do Reagente Acetato (\%)} = \frac{A_E}{A_E + A_M} \cdot 100$$

Onde:

$A_E$  – Acetato formado da reação.

$A_M$  – Acetato não convertido na reação.

#### 4.5. Testes catalíticos utilizando óleo de soja

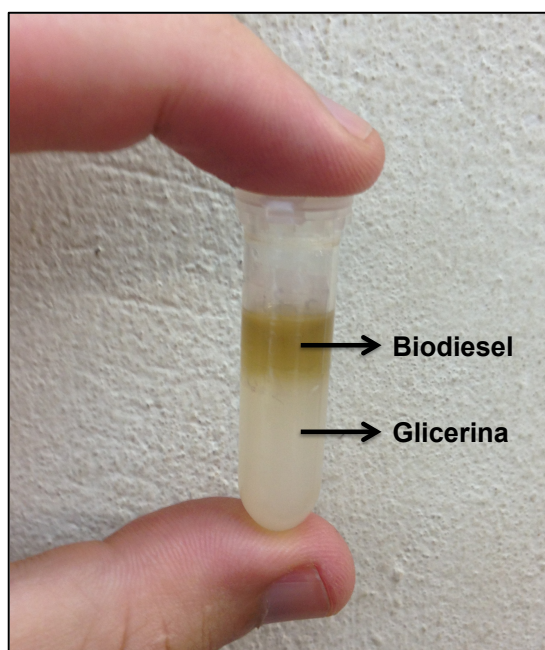
Após a realização da transesterificação utilizando moléculas modelo, realizou-se um teste catalítico no qual foram utilizados como reagentes óleo de soja (Massa Molar = 874,8 g/mol) e etanol. A reação ocorreu nas mesmas condições dos testes feitos com moléculas modelo, mantendo-se a proporção de 4% (m/m) de catalisador e variando-se a razão molar etanol / óleo de soja em 6:1, 12:1 e 24:1.

A conversão foi analisada em 4 diferentes tempos de reação: 4, 8, 12 e 24h. Após cada tempo reacional, uma alíquota era retirada do reator e levada à decantação para separação de fases.

Na separação, formaram-se três fases, uma sólida, contendo o catalisador, uma fase líquida pesada, constituída majoritariamente de glicerina e etanol e uma fase líquida leve, formada por ésteres e etanol.

Após a lavagem com água morna formaram-se duas fases (Figura 22), uma alíquota da fase líquida leve foi então retirada para análise por CG para determinação do teor de ésteres produzido e separado nesta fase de interesse.

**FIGURA 22-** Produtos formados da transesterificação etílica do óleo de soja.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A norma utilizada para a determinação do teor de ésteres é, como determina a ANP, a norma europeia - EN 14103 - *Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents*.

Seguiram-se as seguintes etapas:

- Preparação de Metil-heptadecanoato: 1 mg/ml de solução em heptano;
- Preparação da amostra a ser injetada no CG: 50 mg da amostra (alíquota retirada da fase líquida leve) com 1 ml da solução de metil-heptadecanoato preparada;
- Injeção de 1 µL no cromatógrafo (GC Shimadzu 2010 com detector FID e coluna capilar RTx® -Wax).

A Tabela 2 apresenta as condições de análise cromatográfica para os testes.

**TABELA 2-** Condições operacionais do cromatógrafo

Condições do cromatógrafo	
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	250°C
Temperatura da coluna	200°C
Gás de arraste	Hélio
Fluxo total	98,2 mL/min
Fluxo da coluna	1,87 mL/min

O teor de ésteres foi calculado utilizando os dados fornecidos pela cromatografia, os quais foram inseridos na seguinte equação:

$$\begin{aligned} \text{Teor de Ésteres}(\%) \\ = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \cdot \frac{C_{EI} \cdot V_{EI}}{m} \cdot 100 \end{aligned}$$

onde:

$\sum A$  – área total dos picos, fornecidas por CG.

$A_{EI}$  – área correspondente de metilheptadecanoato.

$C_{EI}$  – concentração, em mg/mL, da solução de metil-heptadecanoato.

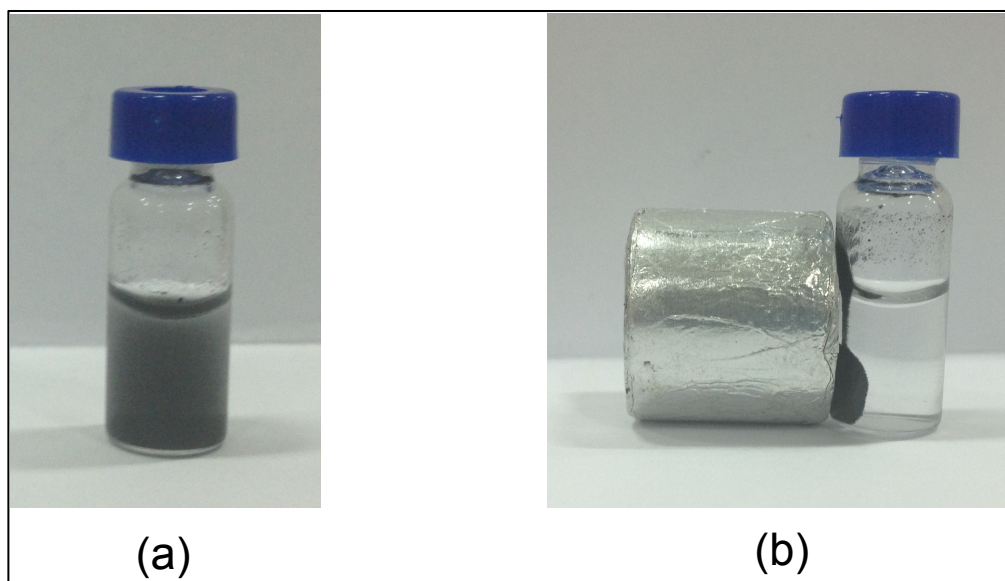
$V_{EI}$  – volume, em mL, da solução de metil-heptadecanoato usada.

$m$  – massa da amostra, em mg.

#### 4.6. Testes de estabilidade dos catalisadores

A investigação da estabilidade dos catalisadores foi realizada usando diferentes metodologias. Primeiramente, estudou-se a estabilidade dos catalisadores através da metodologia proposta por Sheldon et al. (1998), que consiste na remoção do catalisador do meio reacional e avaliação da composição do filtrado. Os catalisadores foram removidos do meio reacional através da aplicação de um campo magnético (Figura 23) após 1h de reação e a solução remanescente foi mantida sob as mesmas condições reacionais, tendo sua composição monitorada em intervalos regulares de tempo. Esse teste permite determinar a contribuição da catálise homogênea realizada por possíveis espécies lixiviadas do catalisador para o meio reacional, capazes de catalisar a reação. A reação foi monitorada por cromatografia gasosa em um intervalo de tempo de 4h.

**FIGURA 23-** Separação do catalisador heterogêneo CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e da mistura reacional acetato de metila/etanol através com aplicação de campo magnético



Fonte: Acervo pessoal.

O reuso dos catalisadores em diferentes bateladas também foi investigado. Os experimentos foram realizados em microrreatores, do tipo batelada de 2mL, usando as mesmas condições descritas para os testes catalíticos. Após 1h de reação, foi aplicado um campo magnético para separar o catalisador da solução sobrenadante, que foi cuidadosamente removida para evitar a remoção de catalisador sólido. Sabendo-se que o CaO é facilmente carbonatado e hidratado em contato com ar atmosférico, os catalisadores usados não foram secos em estufa entre os reusos como uma forma de tentar evitar a reação do catalisador usado com o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O presentes no ambiente. Ou seja, o catalisador usado permaneceu “úmido” (em contato com uma quantidade mínima de reagentes e produtos) e uma nova mistura reacional foi adicionada a esses catalisadores usados para a realização do segundo ciclo de reação.

Além disso, realizou-se análise química de Ca<sup>2+</sup> na mistura reacional após a reação, para verificar a possível lixiviação de Ca<sup>2+</sup> dos catalisadores para a solução.

As análises químicas foram realizadas por Espectrometria de Absorção Atômica em um equipamento Varian SpectrAA100. O sobrenadante da solução contendo compostos orgânicos voláteis (mistura de metanol,

etanol, acetato de metila e acetato de etila) foi completamente evaporada e o sólido residual foi ressuspensionado com uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  1% (v/v) para análise química.

#### 4.7. Caracterização das ferritas magnéticas e catalisadores

Nesta seção serão descritas brevemente as caracterizações realizadas, equipamentos utilizados, condições e considerações.

##### 4.7.1. Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria raios X foi utilizada para identificação da fase característica dos catalisadores magnéticos  $\text{CaO}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ , assim como também as ferritas.

Os materiais foram analisados na forma de pó, compactado em um porta amostra, em um difratômetro RigakuMultiflex usando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\alpha=1,5406 \text{ \AA}$ ) com intervalo de varredura de  $2\theta=3-80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

O diâmetro médio dos cristalitos foi determinado através da equação de Scherrer, representada abaixo:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B(2\theta) \cdot \cos(\theta)}$$

Onde:

$\theta$  = ângulo de Bragg em graus;

$\lambda$  = o comprimento da radiação (nm);

$B(2\theta)$  = largura da metade da linha de difração corrigida (rad);

$D$  = dimensão dos cristalitos (nm);

---



$K=$  é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, geralmente assumidas como esféricas (0,9-0,94).

Esta relação deve ser corrigida devido ao erro instrumental, que é a correção que leva em consideração as dimensões de colimador, velocidade de varredura, não paralelismo do feixe, etc. A correção instrumental é realizada medindo a largura a meia altura de uma amostra com diâmetro de cristalito grande sem microdeformações. A amostra padrão utilizada nesse trabalho foi a sílica ( $\text{SiO}_2$ ). A largura a meia altura da amostra sem efeito instrumental foi determinada pela relação:

$$B(2\theta)^2 = B_a^2 - B_r^2$$

Onde:

$B_a$ = largura a meia altura relativa a amostra, que neste trabalho foi obtida em relação ao pico de difração mais intenso apresentado pelas ferritas;

$B_r$ = largura a meia altura relativa ao padrão.

#### 4.7.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de absorção na região do infravermelho foi utilizada na identificação das unidades dos compostos levando em consideração as frequências vibracionais das moléculas. Nessa análise as bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula.

Os materiais foram analisados na forma de pó, em um equipamento PerkinElmer-400, no laboratório do grupo Moores no departamento de Química da McGill University (Montreal-Canadá).

---

#### **4.7.3. 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 nas ferritas, dispersos em acetona e submetidos a ultrassom durante 30 minutos. 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 Philips XL 30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

#### **4.7.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

As razões dos metais foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva, realizada em um microscópio eletrônico Philips XL 30 FEG, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

As amostras foram preparadas da mesma maneira descrita para as análises de MEV.

#### **4.7.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

Com a finalidade de verificar o tamanho e morfologia das partículas, foram obtidas micrografias por MET dos materiais utilizados no presente trabalho. Para tal, as amostras foram dispersas em metanol e submetidas a ultrassom por 5 minutos e em seguida gotejadas em uma grade de cobre cobertas com carbono. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão

---

(MET) foram obtidas em um microscópio eletrônico FEI Tecnai G20F20, instalado no Laboratório de Caracterização Instrumental do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

#### **4.7.6. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)**

As razões de Fe, Co, Cu, Mg, Zn, Ca foram determinadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. As análises foram realizadas em um espectrômetro FEI Tecnai G20F20, instalado no laboratório de Caracterização instrumental do departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

As amostras foram preparadas da mesma maneira descrita para as análises de MET.

#### **4.7.7. Fisissorção de nitrogênio**

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi realizada na determinação da área específica, diâmetro médio dos poros e volume de mesoporo.

As isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77K em um equipamento Quantachrome, modelo NOVA – 1200 instalado no laboratório de catálise heterogênea no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQSC/USP). Para a eliminação de água fisicamente adsorvida, todas as amostras foram previamente tratadas a 200°C sob condições de vácuo por 2 horas.

A área específicas das amostras foram determinadas usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

---

#### 4.7.8. Fluorescência de raios X (FRX)

Os teores de Ca suportado nas ferritas  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram determinados via fluorescência de raios X (FRX), em um espectrômetro modelo Shimadzu modelo RayNy EDX-720, instalado no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (LCE/DEMa/UFSCar).

#### 4.7.9. Dessorção a Temperatura Programada de $\text{CO}_2$ (DTP- $\text{CO}_2$ )

A basicidade dos catalisadores foi avaliada pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada de  $\text{CO}_2$  (DTP- $\text{CO}_2$ ).

Para isso, 100 mg de amostra foram submetidas a um pré-tratamento usando taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  até uma temperatura de  $650^\circ\text{C}$  durante 1 hora, sob atmosfera de hélio com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para remover as impurezas adsorvidas. A amostra foi resfriada até  $100^\circ\text{C}$  e a adsorção de  $\text{CO}_2$  feita por 1 hora, utilizando um fluxo de  $\text{CO}_2$  de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Posteriormente, realizou-se a purga com He por 1 hora para a remoção do  $\text{CO}_2$  adsorvido. A amostra foi resfriada até  $50^\circ\text{C}$  e a dessorção de  $\text{CO}_2$  foi então realizada, sob fluxo de He de  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , aquecendo as amostras a uma taxa de  $50^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $1000^\circ\text{C}$ . O  $\text{CO}_2$  desorvido foi detectado usando um detector de condutividade térmica (TCD).

#### 4.7.10. Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS)

A possível lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  dos catalisadores para a solução foi avaliada por Espectroscopia de Absorção Atômica em um equipamento Varian SpectrAA100.

Para esta análise, o sobrenadante da reação de transesterificação foi coletado após o término da reação e filtrado usando filtros de seringa Millipore. A solução filtrada contendo compostos orgânicos voláteis (mistura de metanol, etanol, acetato de metila e acetato de etila) foi completamente

---

---

evaporada em estufa a 80°C e o sólido residual foi ressuspendido com uma solução aquosa de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) para posterior análise química.

#### 4.7.11. Análise das Propriedades Magnéticas

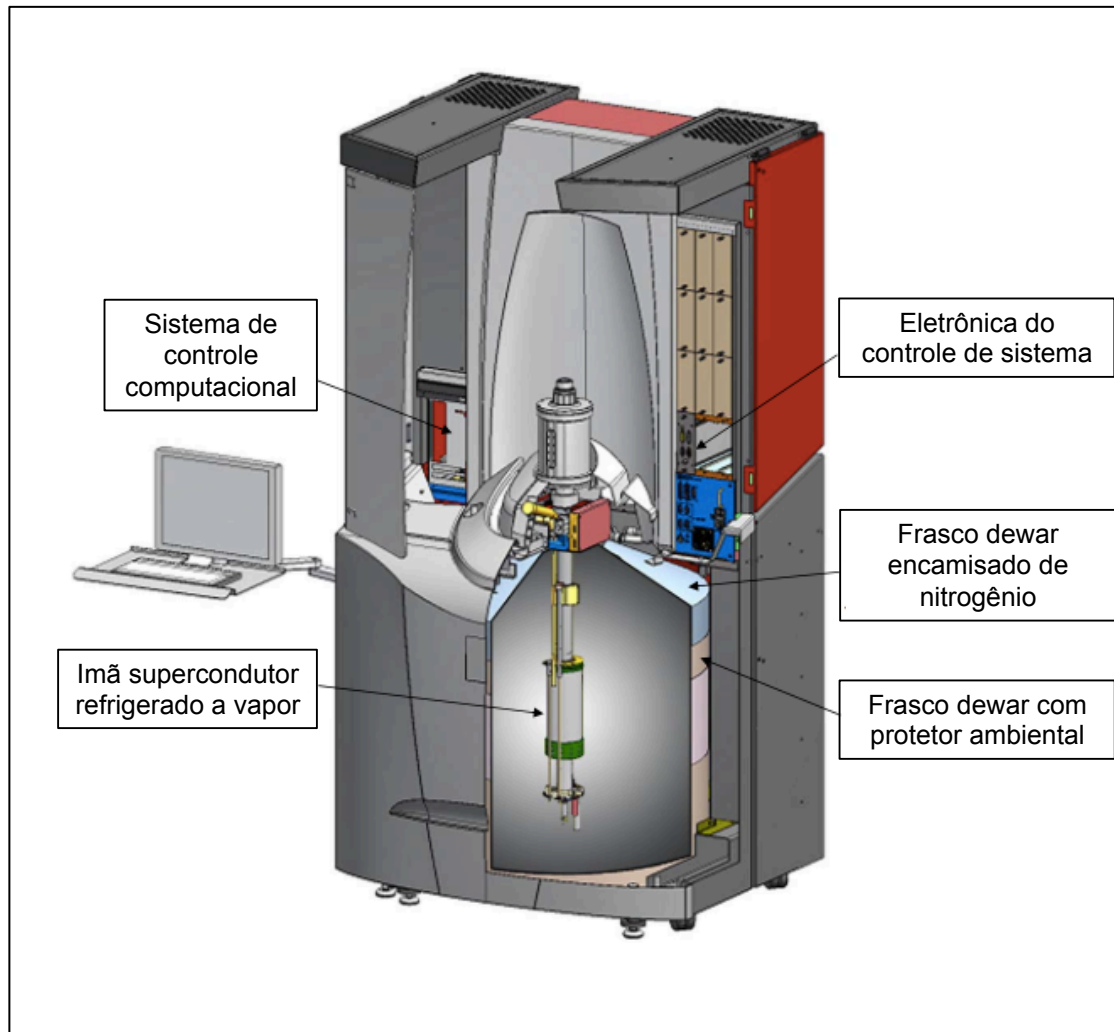
As medições magnéticas dos catalisadores foram realizadas em um magnômetro com dispositivo de interferência quântica supercondutora (SQUID), usando um Quantum Design MPMS XL, como representado na Figura 24.

Primeiramente, cada amostra foi colocada em uma cápsula de gelatina, que foi selada com fita de Kapton. A centralização das nanopartículas foi feita em campo zero para os catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Os ciclos de histerese magnética foram medidos a uma temperatura de 300 K e 1,9 K, com campo aplicado até 7 T ou o mínimo necessário para a saturação.

As análises foram feitas no Instituto de Química da McGill University e no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/UFSCar).

---

**FIGURA 24-** Magnômetro com dispositivo de interferência quântica supercondutora (SQUID)



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos suportes magnéticos e dos catalisadores, assim como os desempenhos catalíticos nas reações de transesterificação entre acetato de metila/etanol e óleo de soja/etanol. O capítulo está dividido em três seções, de acordo com o método de síntese utilizado na preparação das ferritas e avaliação catalítica. Na primeira seção é descrita a preparação da ferrita de cobalto pelo método de co-precipitação, monitorando o tempo de síntese e fluxo de gotejamento dos reagentes. Já na segunda seção é descrita a preparação de diferentes ferritas pelo método do citrato precursor, no qual foram avaliadas as ferritas com melhor estabilidade magnética para serem utilizadas na reação desejada. Na terceira seção, os catalisadores contendo CaO foram avaliados na reação de transesterificação entre etanol e acetato de metila, sendo que o catalisador com maior atividade foi também avaliado na transesterificação etílica do óleo de soja.

### 5.1. $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizado pelo método de co-precipitação

O primeiro material utilizado como suporte para o catalisador contendo CaO, foi a ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de co-precipitação, uma vez que esta é a metodologia mais empregada para a obtenção deste tipo de material. Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para esta ferrita.

#### 5.1.1. Caracterização do suporte $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizado pelo método de co-precipitação

Com o objetivo de controlar o tamanho das partículas da ferrita de cobalto formadas, primeiramente foi monitorado o tempo de envelhecimento entre 5 e 180 minutos, sob taxa de fluxo de reagentes não controlada,

---

gotejando-se lentamente a solução contendo os nitratos com o auxílio de uma bureta. A média de tamanho das partículas formadas variou entre 4,0 e 5,5 nm, como pode ser observado na Tabela 3.

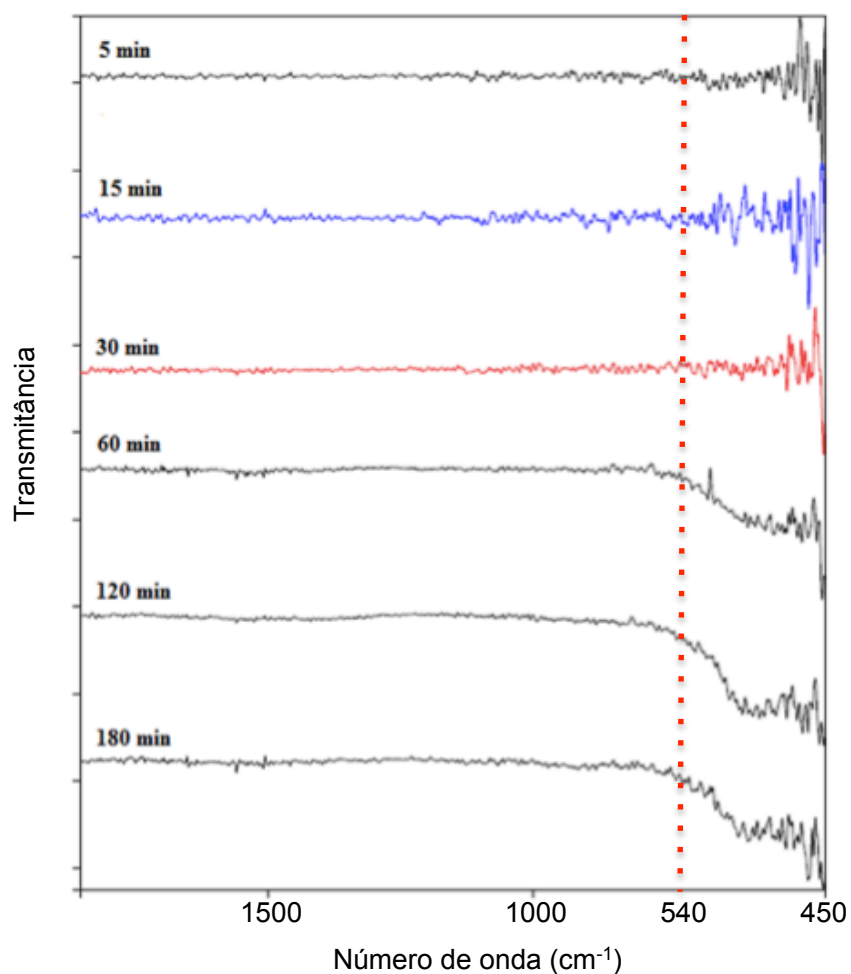
**TABELA 3-** Tamanho médio (nm) das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em função do tempo de síntese e determinadas por MET.

Tempo (minutos)	Tamanho das partículas (nm)
5	4,0
15	4,5
30	4,3
60	5,0
120	5,5
180	5,3

Os cristalitos formados na síntese com o controle de tempo não apresentaram diferenças significativas no tamanho de partículas. Entretanto, os espectros de FT-IR (Figura 25) confirmaram a formação da estrutura de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a partir do tempo de reação de 60 minutos, uma vez que foi observada a banda a  $540\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à ligação M-O tetraédrico da estrutura da ferrita (CEDEÑO-MATTEI et al., 2007). O desenvolvimento incompleto da estrutura da ferrita nas amostras produzidas com curtos tempos de reação de 5, 15 e 30 minutos é evidenciado pelo alargamento da banda na região de  $540\text{ cm}^{-1}$ , podendo ser observado na Figura 25.



**FIGURA 25-** Espectros FT-IR das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  em diferentes tempos de síntese.



**Fonte:** Acervo pessoal.

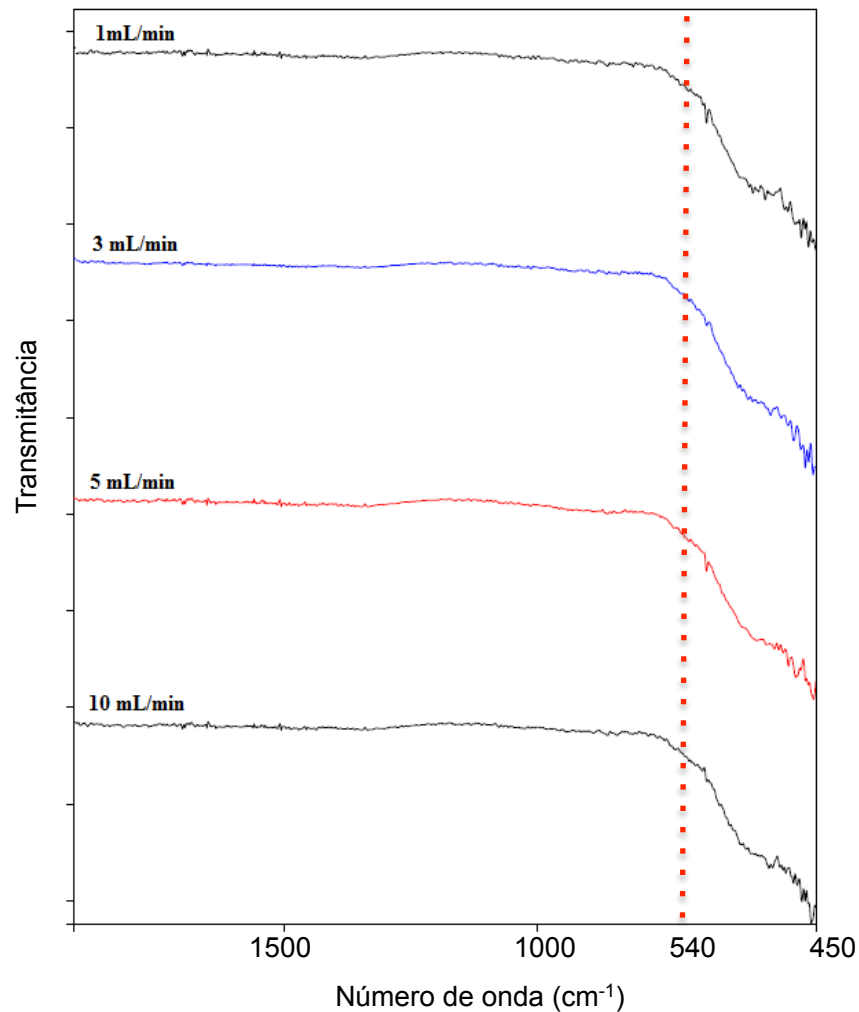
Após ser definido o tempo de síntese em 60 minutos, foi monitorado o fluxo de adição dos reagentes. A Tabela 4 apresenta a média do tamanho dos cristais formados que variaram entre 3,0 a 5,5 nm para os fluxos entre 1 a 10 mL/min de adição de solução de nitrato. O tamanho médio dos cristais são até 0,6 vezes menores que o tamanho daqueles formados sem o controle de fluxo para o tempo de síntese de 60 minutos. Observa-se uma tendência de aumento do tamanho dos cristais com a diminuição do fluxo de adição dos reagentes, possivelmente devido à solubilização dos cristais menores, que se dissolvem com o aumento do tempo de síntese, sendo seus íons então incorporados aos cristais maiores.

**TABELA 4-** Tamanho médio das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com tempo de síntese de 60 minutos em diferentes fluxos de adição de reagentes e determinadas por MET.

Fluxo de gotejamento(mL/min)	Tamanho das partículas(nm)
1	5,5
3	3,7
5	3,0
10	3,4

Os espectros de FT-IR para os compostos  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , produzidos com diferentes fluxos de adição de reagentes são apresentados na Figura 26. A baixa cristalinidade da amostra sintetizada no tempo de reação de 60 minutos, sem o controle de fluxo, observada na Figura 25, fica evidenciada pelo alargamento da banda da ferrita, quando comparado com a síntese com fluxo controlado. A intensidade da banda M-O na região de  $540\text{ cm}^{-1}$  indica que o controle do fluxo de adição dos reagentes aumenta a cristalinidade do produto formado.

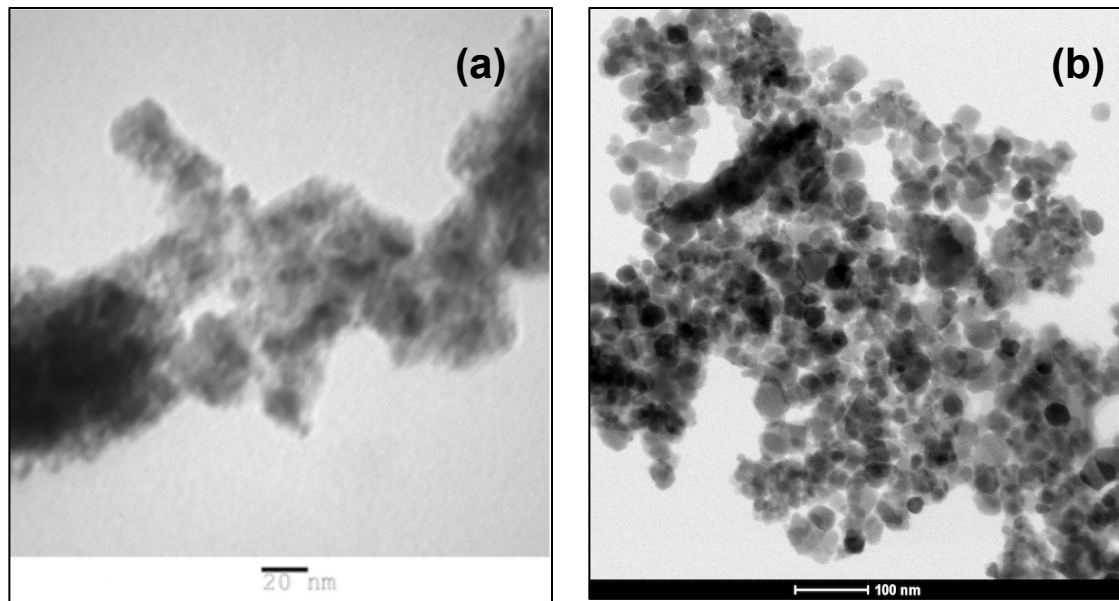
**FIGURA 26-** Espectros FT-IR das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  com tempo de síntese de 60 minutos em diferentes fluxos de adição de reagentes.



**Fonte:** Acervo pessoal.

A fim de aumentar a cristalinidade e estabilidade da ferrita, foi realizado um tratamento térmico em mufla por 1h a 650°C após a síntese, que resultou no aumento do tamanho médio dos cristais em até 10 vezes, favorecido pelo processo denominado Ostwald ripening, que pode ocorrer de forma simultânea, em especial nos materiais policristalinos (Chiang et al., 1997). Na Figura 27 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de co-precipitação antes e após o tratamento térmico.

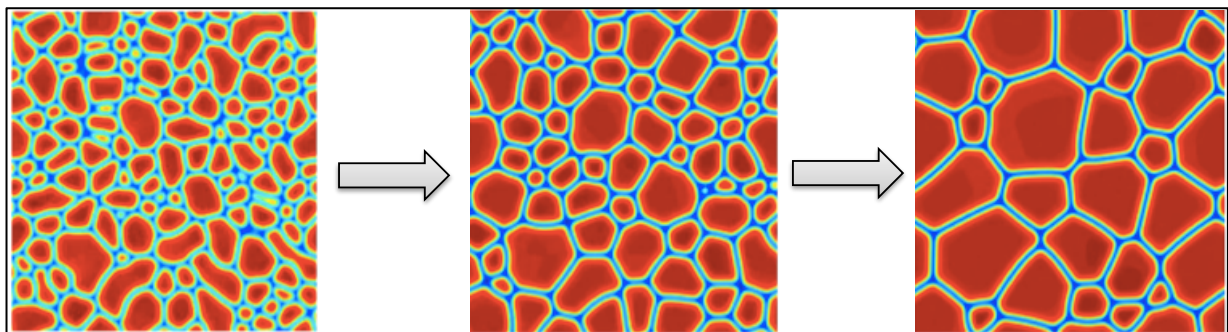
**FIGURA 27-** Micrografias eletrônicas de transmissão das amostras de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método de co-precipitação antes do tratamento térmico (a) e após o tratamento térmico (b).



**Fonte:** Acervo pessoal.

O crescimento de partículas é um processo espontâneo, onde a energia livre de Gibbs na superfície dos cristais maiores é minimizada, levando à decomposição dos cristais menores e conseqüentemente ao crescimento de cristais maiores, ilustrado na Figura 28 (CHOI et al., 2009).

**FIGURA 28-** Processo de crescimento de partículas por Ostwald ripening

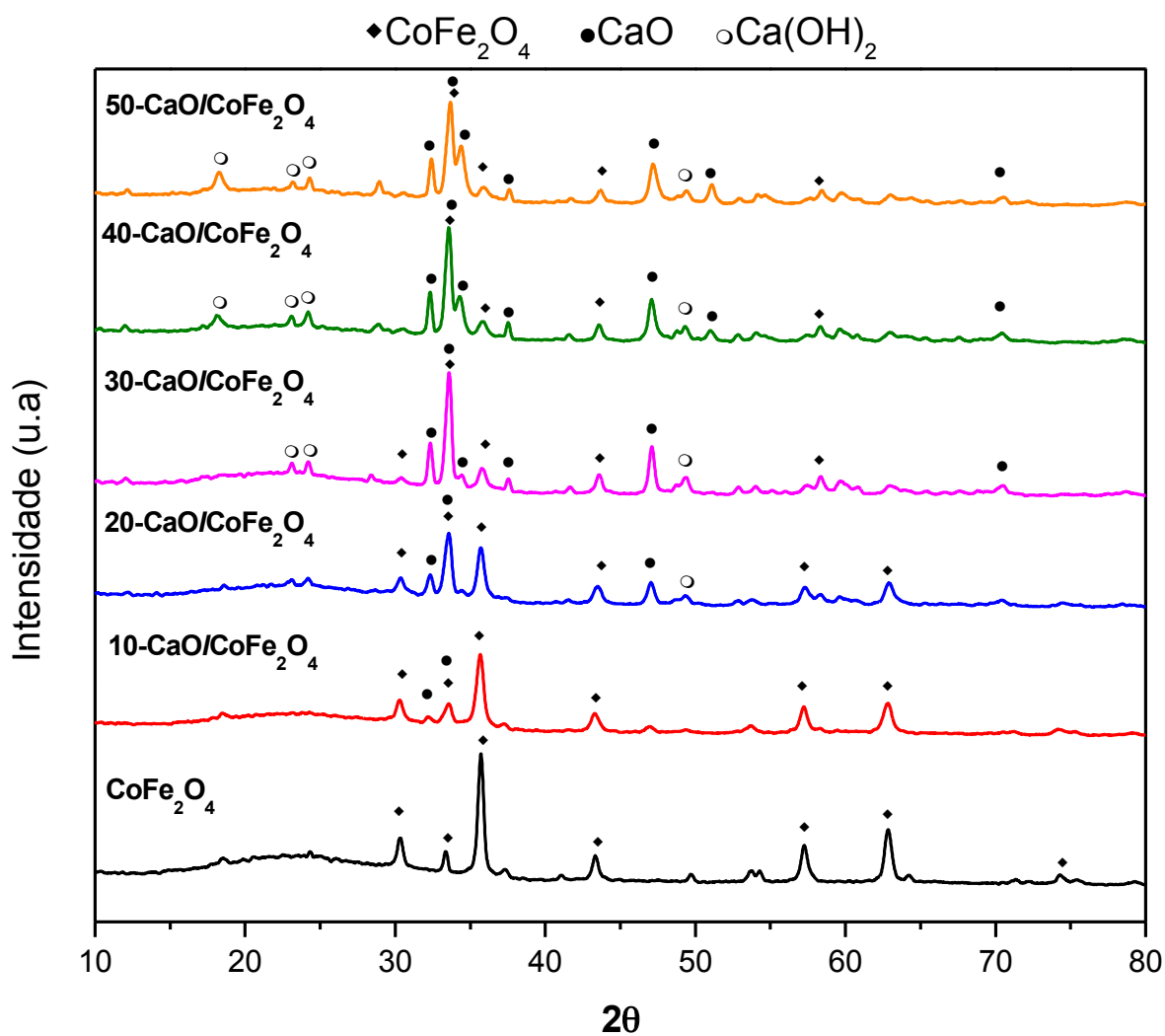


**Fonte:** Fan (2002).

### 5.1.2. Caracterização dos catalisadores de CaO suportados em $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizada pelo método de co-precipitação

Os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores usados no presente trabalho são mostradas na Figura 29. São apresentados os picos de difração da estrutura da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  cúbica (JCPDS 077-0426).

**FIGURA 29-** Difratograma de raios X da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de co-precipitação.

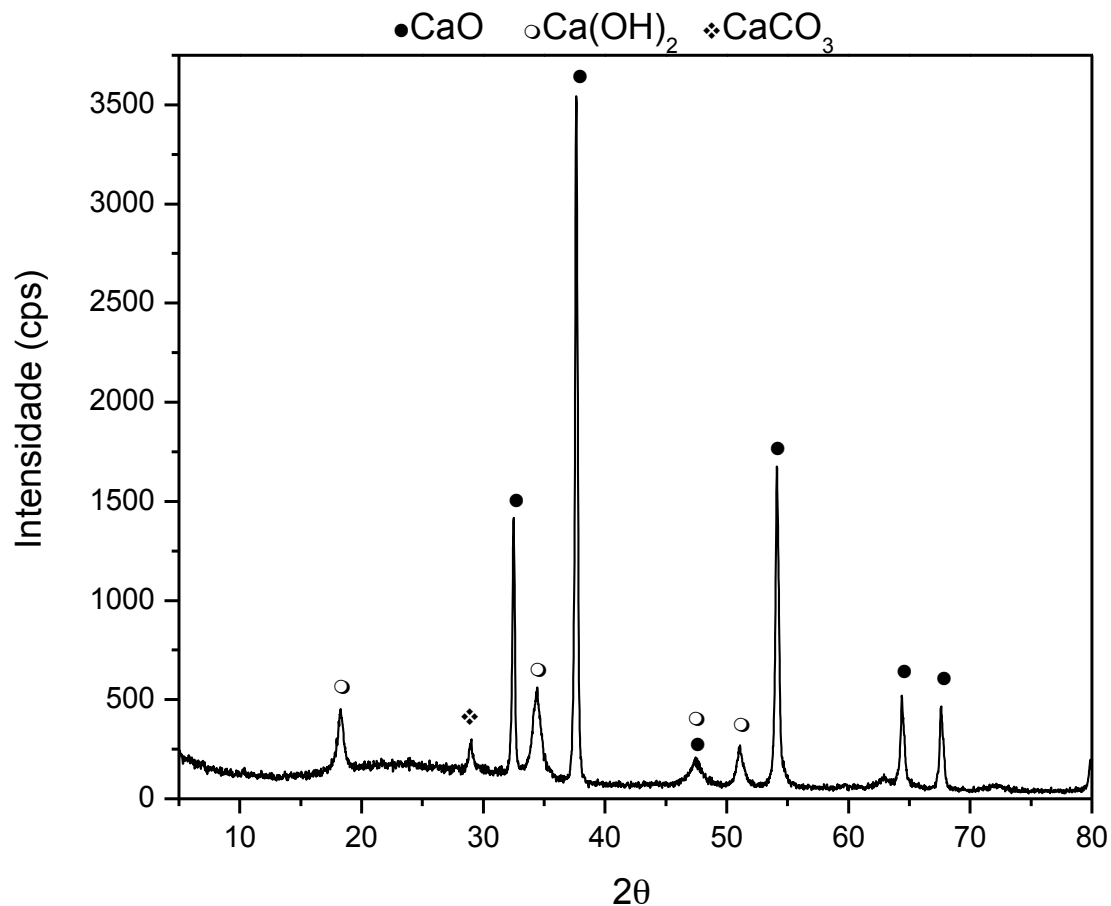


Fonte: Acervo pessoal.

Na Figura 29 podemos observar que com o aumento do teor de CaO impregnado no suporte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , ocorre a modificação na estrutura do catalisador, indicada pela presença dos picos de difração referentes ao CaO. A amostra 10-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresenta um perfil de difração similar ao da ferrita, sugerindo que o CaO formado nessa amostra possui tamanho de cristalito pequeno. A partir da amostra 20-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é observado o aumento da intensidade dos picos referentes ao CaO, que são claramente visualizadas nas amostras 30-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 40-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Devido à rápida hidratação e carbonatação do CaO ao entrar em contato com ar, foram detectados nos difratogramas picos referentes ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (JCPDS 72-0156) e  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS 85-1108), que são esperados neste material, podendo também ser observados no difratograma obtido com CaO comercial que mostram picos de difração referentes à mistura de CaO,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$  (Figura 30).

FIGURA 30- Difratoograma de raios X do CaO comercial



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 5 apresenta os valores de área específica dos catalisadores determinada pelo método BET. Pode-se observar que com o aumento do teor de CaO há redução expressiva nos valores de área específica dos materiais, sendo estes aproximadamente 3,6 vezes menores a partir do catalisador 20-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

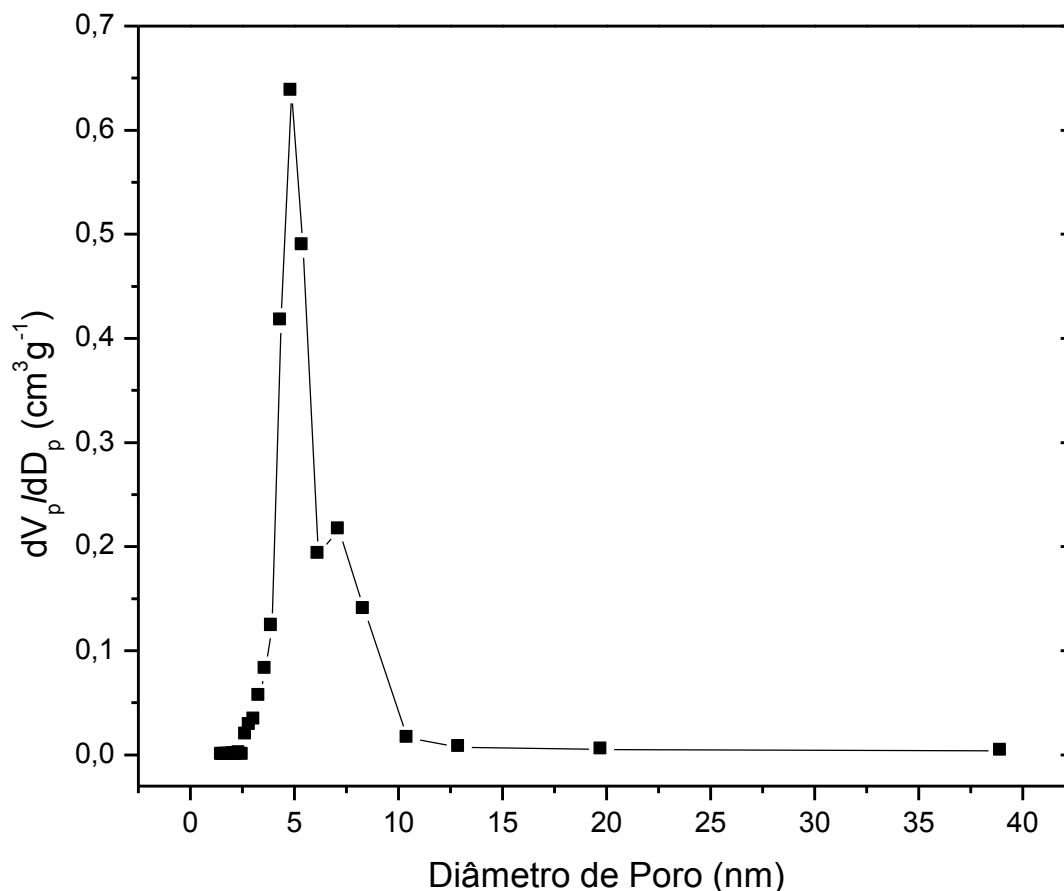
**TABELA 5-** Área específica BET para os catalisadores X-CaO/ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método de co-precipitação.

Catalisadores	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	34
10- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	33
20- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,4
30- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<1
40- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<1
50- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<1
CaO	3

A diminuição da área específica dos catalisadores com o aumento do teor de CaO, pode ser justificada devido ao bloqueio dos mesoporos da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $2 < D_p < 10$  nm, que são apresentados na Figura 31, onde V<sub>p</sub> é o volume de poros e D<sub>p</sub> é o diâmetro de poros.

Outro fator que pode justificar esta diminuição da área é que o CaO apresenta área específica menor que o composto CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como observado da Tabela 5. Desta maneira, as amostras contendo 30, 40 e 50% CaO apresentam área específica similar ao CaO comercial.



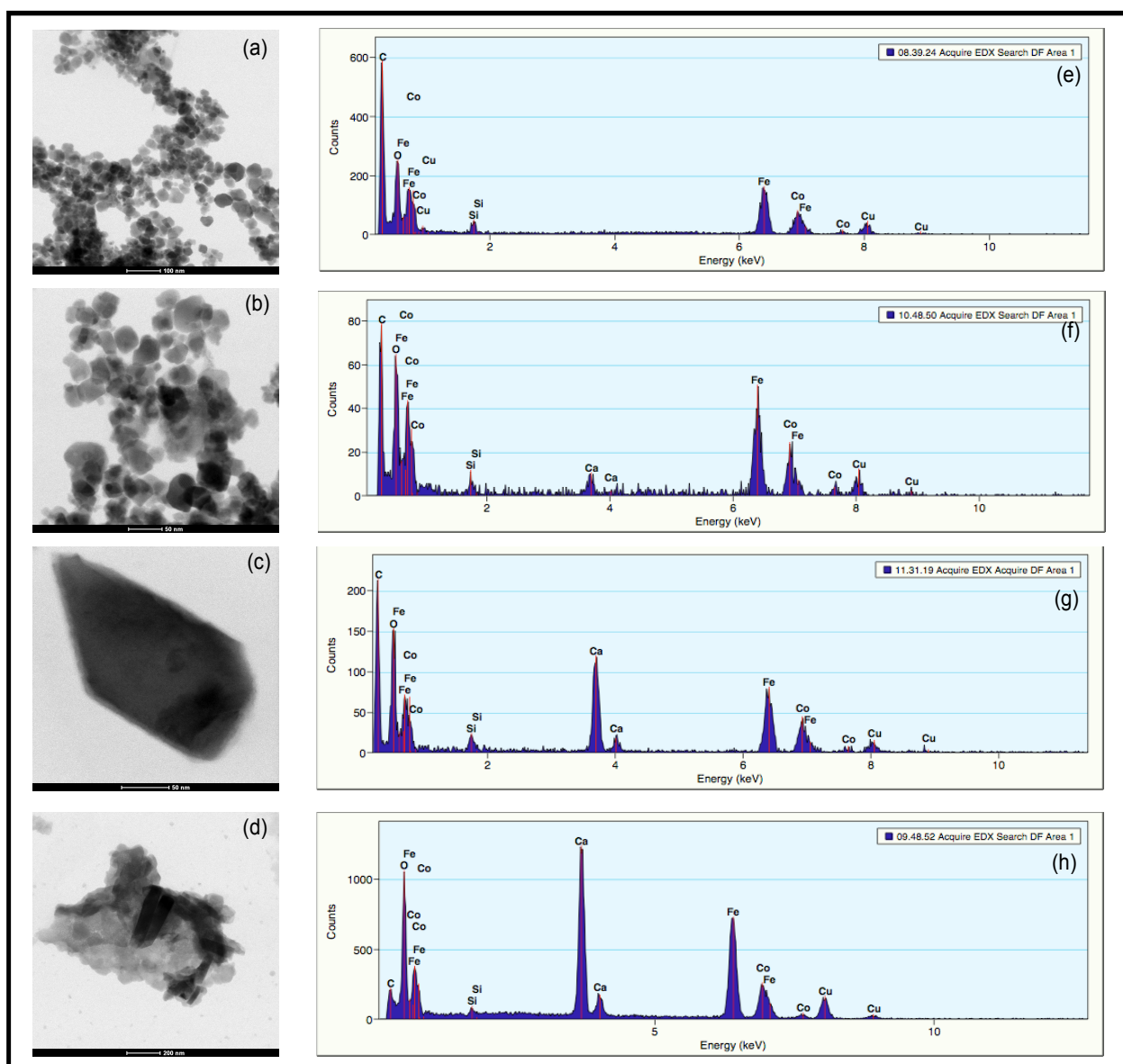
**FIGURA 31-** Distribuição do tamanho de poros da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 

**Fonte:** Acervo pessoal.

A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de transmissão (MET). A Figura 32-a apresenta a micrografia para  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , confirmando a estrutura tipo esférica, característica deste tipo de material (MONTEMAYOR et al., 2005). As Figuras 32-b, 32-c e 32-d apresentam as micrografias dos catalisadores 20-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , 30-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente. Pode-se observar que a morfologia do tipo esférica da ferrita foi gradualmente modificada com a adição de cálcio, tendendo à morfologia do tipo cúbica do CaO (Figura 33). É possível inferir que o CaO recobre a superfície da ferrita e, conseqüentemente, provoca aumento do tamanho de partículas.

A análise química da superfície das amostras feita por EDX é apresentada nas Figuras 32 e-h que mostram os espectros de energia dispersiva de s X (EDX) referentes às micrografias apresentadas a esquerda. Os espectros confirmam a presença de CaO na superfície da ferrita de cobalto, apresentando picos de Ca com maior intensidade quando há o aumento no teor de CaO impregnado.

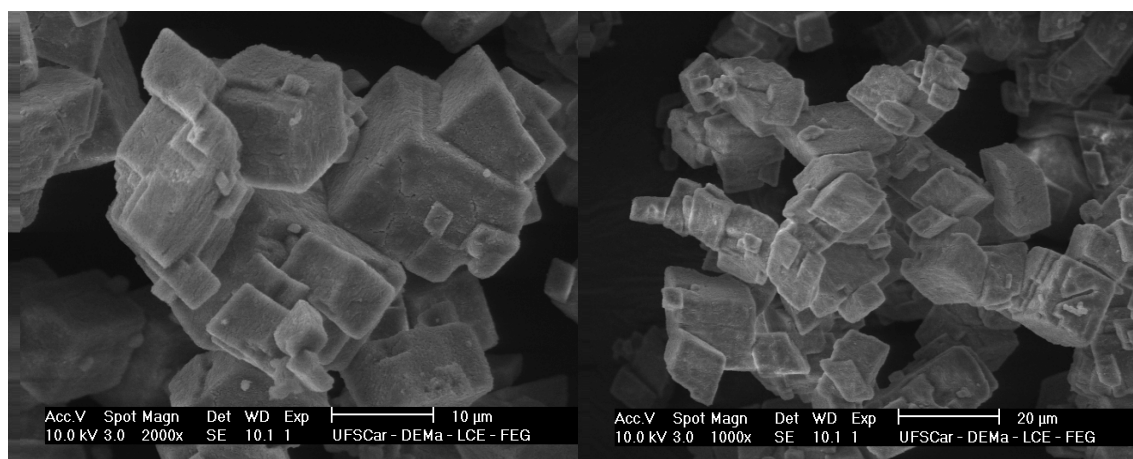
**FIGURA 32-** Micrografias da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a); 20-  $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (b), 30  $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (c) e 50- $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (d) e Espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) das micrografias apresentadas a esquerda (e-h).



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 33 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura de CaO puro, mostrando um conjunto de cristais cúbicos com bordas bem definidas, fato já relatado por outros autores e que justifica a mudança da morfologia da ferrita de cobalto utilizada como suporte dos catalisadores (Wang et al., 2014; Urasaki et al., 2012; Taufiq-Yap et al., 2011).

**FIGURA 33-** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do CaO puro.



**Fonte:** Acervo pessoal

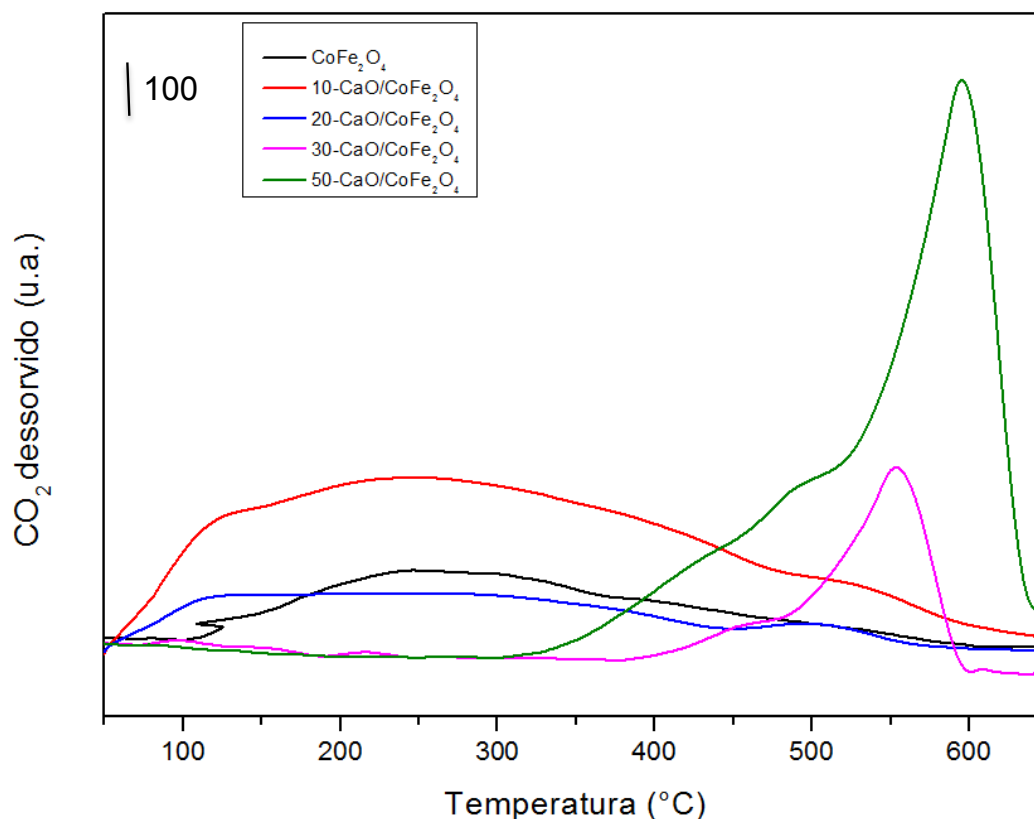
A determinação por análise química de teor de cálcio em todos os catalisadores suportados em ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) foi realizada pela técnica fluorescência de raios X (FRX). Os resultados são apresentados na Tabela 6 e mostram que os valores determinados experimentalmente foram próximos aos nominais. As diferenças observadas se justificam por erros intrínsecos da determinação, hidratação dos sais e possíveis perdas durante a etapa de impregnação do suporte e posterior secagem.

**TABELA 6-** Teor de Ca obtido por Fluorescência de Raios X nos catalisadores CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelo método de co-precipitação.

Catalisadores	Teor nominal (% m/m)	Teor experimental (% m/m)
10- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	11,5
20- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	21,4
30- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30	33,8
40- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	40,6
50- CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	45,0

A técnica de dessorção a temperatura programada de CO<sub>2</sub> (DTP-CO<sub>2</sub>) foi utilizada para investigar as características de basicidade da superfície dos catalisadores. Essa técnica fornece informações sobre o número e força dos sítios básicos presentes em amostras sólidas. A molécula de CO<sub>2</sub> apresenta propriedades levemente ácidas e, por isso, possui afinidade para adsorção em sítios básicos. Cada molécula de CO<sub>2</sub> é adsorvida em um sítio básico, o que possibilita a quantificação do número total de sítios da amostra. Além disso, a força desses sítios depende da energia de ligação CO<sub>2</sub>-sítio básico. Quanto mais forte essa interação, maior a força do sítio e maior a temperatura de dessorção de CO<sub>2</sub> (CASTRO, 2013). Na Figura 34 são apresentados os perfis de DTP-CO<sub>2</sub> obtidos com os catalisadores sintetizados pelo método de co-precipitação.

**FIGURA 34-** Perfis de DTP-CO<sub>2</sub> para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 10-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 20-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 30-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelo método de co-precipitação.



**Fonte:** Acervo pessoal.

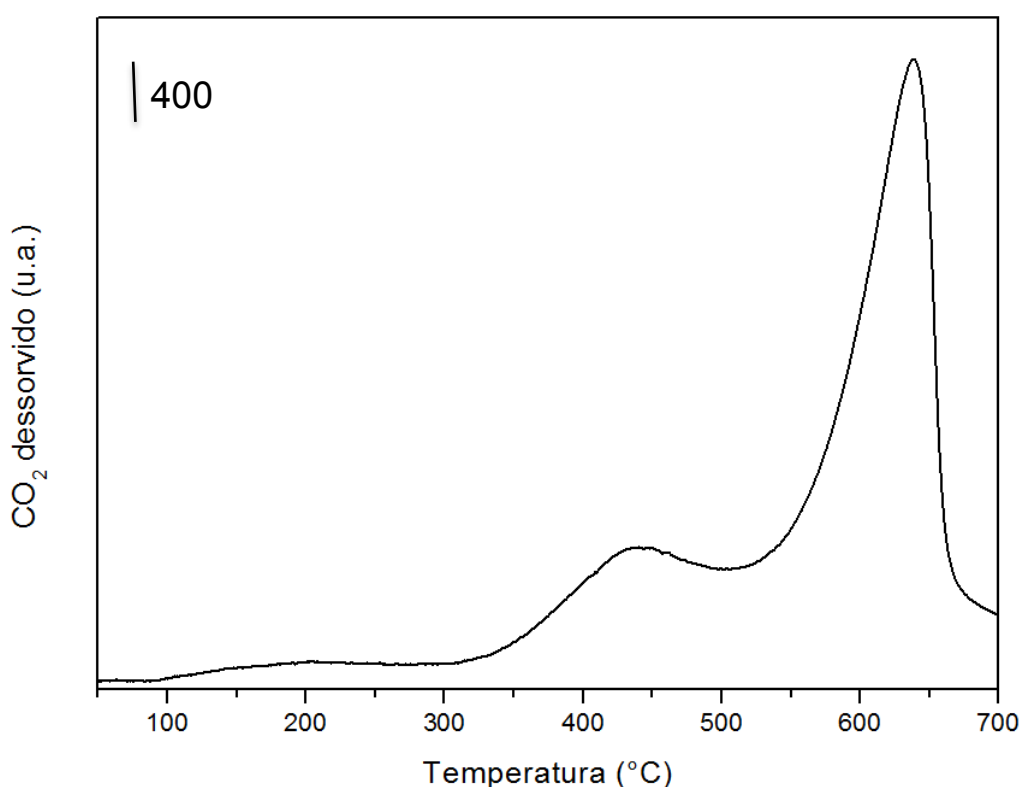
Como pode ser observado na Figura 34, as amostras CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 10-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentam o perfil semelhante nas curvas de desorção de CO<sub>2</sub>, característicos de materiais de materiais com sítios fracos e de força básica mediana (BRAGA et al., 2011). Com o aumento do teor de cálcio nas amostras, pode-se observar o desaparecimento desta banda, sugerindo que as partículas de CaO estejam recobrando a superfície da CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como indicado nas micrografias eletrônicas de transmissão.

O surgimento de bandas de desorção de CO<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas indica que o aumento do teor de cálcio incorporado aos catalisadores gerou sítios básicos mais fortes. Segundo Taufiq-Yap e

colaboradores (2011), a banda intensa entre as temperaturas de 400-650°C é referente aos pares  $\text{Ca}^{2+}\text{O}^{2-}$ , que apresentam elevada força básica.

A Figura 35 apresenta o perfil de dessorção de  $\text{CO}_2$  obtido para o CaO comercial. Observa-se uma intensa banda entre as temperaturas de 550-700°C, sugerindo assim, uma grande quantidade de sítios básicos fortes.

**FIGURA 35-** Perfil de DTP- $\text{CO}_2$  para o CaO comercial.



**Fonte:** Acervo pessoal.

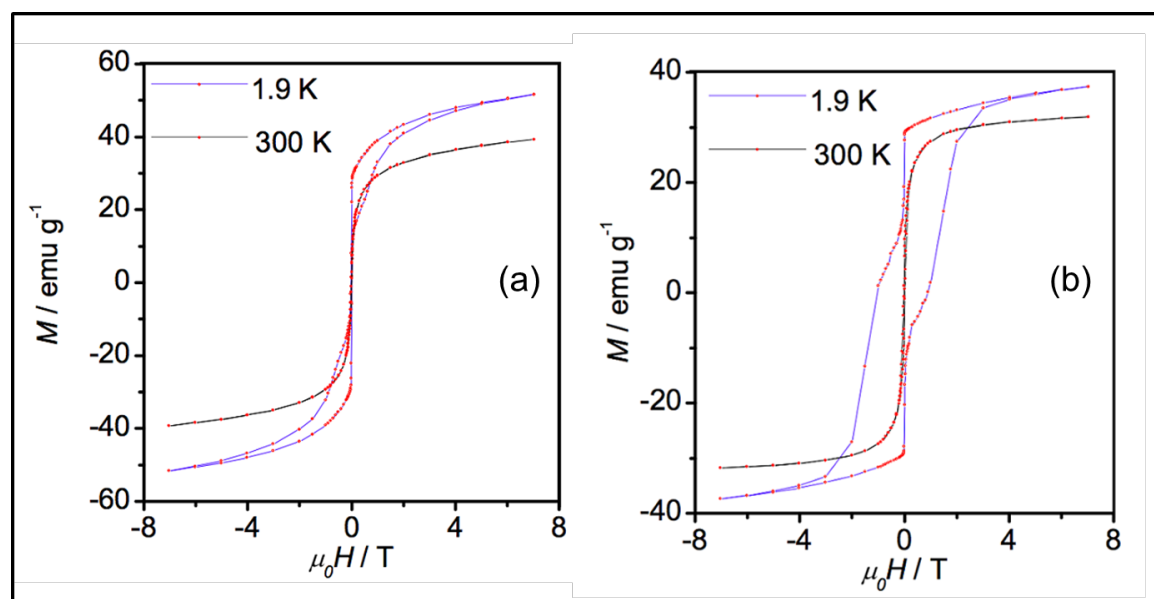
Os resultados apresentados mostram que a adição de cálcio contribuiu para o surgimento de sítios básicos fortes, que foram quantificados pela análise de densidade de sítios básicos, proporcional à quantidade de  $\text{CO}_2$  dessorvida dos catalisadores. Estes resultados são apresentados na Tabela 7 e foram obtidos pela integração das áreas sob as curvas de DTP- $\text{CO}_2$  usando funções Gaussianas.

**TABELA 7-** Densidade de sítios básicos para catalisadores contendo cálcio suportado e do suporte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado por co-precipitação.

Catalisadores	Densidade de sítios básicos-db ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )		
	db fracos	db fortes	db totais
20-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	0,6	-	0,6
30-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	2,3	2,3
50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	9,5	9,5
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,9	-	1,9

As propriedades magnéticas da ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e do catalisador 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sintetizados pelo método de co-precipitação, foram observados em um dispositivo de interferência quântica supercondutora (SQUID). Para isso, foi avaliada a magnetização de saturação e o campo coercitivo em duas temperaturas, 300 e 1,9 K. A Figura 36 apresenta as curvas, com histerese, dos materiais estudados.

**FIGURA 36-** Curva de magnetização para as amostras (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (b) 50- CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Fonte: Acervo pessoal.

Nas curvas de magnetização a 300 K, observamos que as duas amostras analisadas nesta temperatura apresentam excelentes propriedades magnéticas, atingindo valores de magnetização de saturação de aproximadamente 30 emu/g de material e propriedades superparamagnéticas (magnetização remanescente e coercividade são iguais a zero).

É de fundamental importância que os materiais usados neste trabalho tenham comportamento superparamagnético; isso significa que eles são fortemente atraídos por um campo magnético, mas assim que esse campo é removido, sua magnetização é reduzida a zero, não apresentando magnetização residual. Sendo assim, quando esse campo deixa de atuar, a magnetização destas partículas chega a zero, ficando estas prontas para um novo ciclo de reação (CHIEN, 1991).

Como esperado, as curvas de histerese determinadas a 1,9 K são nitidamente diferentes das medidas realizadas a 300 K. Em 1,9 K, ambos os materiais apresentam coercividade e magnetização remanescentes, estando diretamente relacionados à anisotropia magnética do material. Isto porque, em baixas temperaturas, a anisotropia magnética aumenta. Portanto, quanto menor a temperatura maior será a constante de anisotropia magnetocristalina do material (GRIGOROVA et al., 1998).

## **5.2. Síntese de diferentes ferritas pelo método citrato precursor**

Devido ao baixo custo, simplicidade e curto tempo de síntese, optou-se pela preparação de diferentes ferritas pelo método do citrato precursor, para serem avaliadas como suporte para catalisadores contendo CaO. Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados por este método.

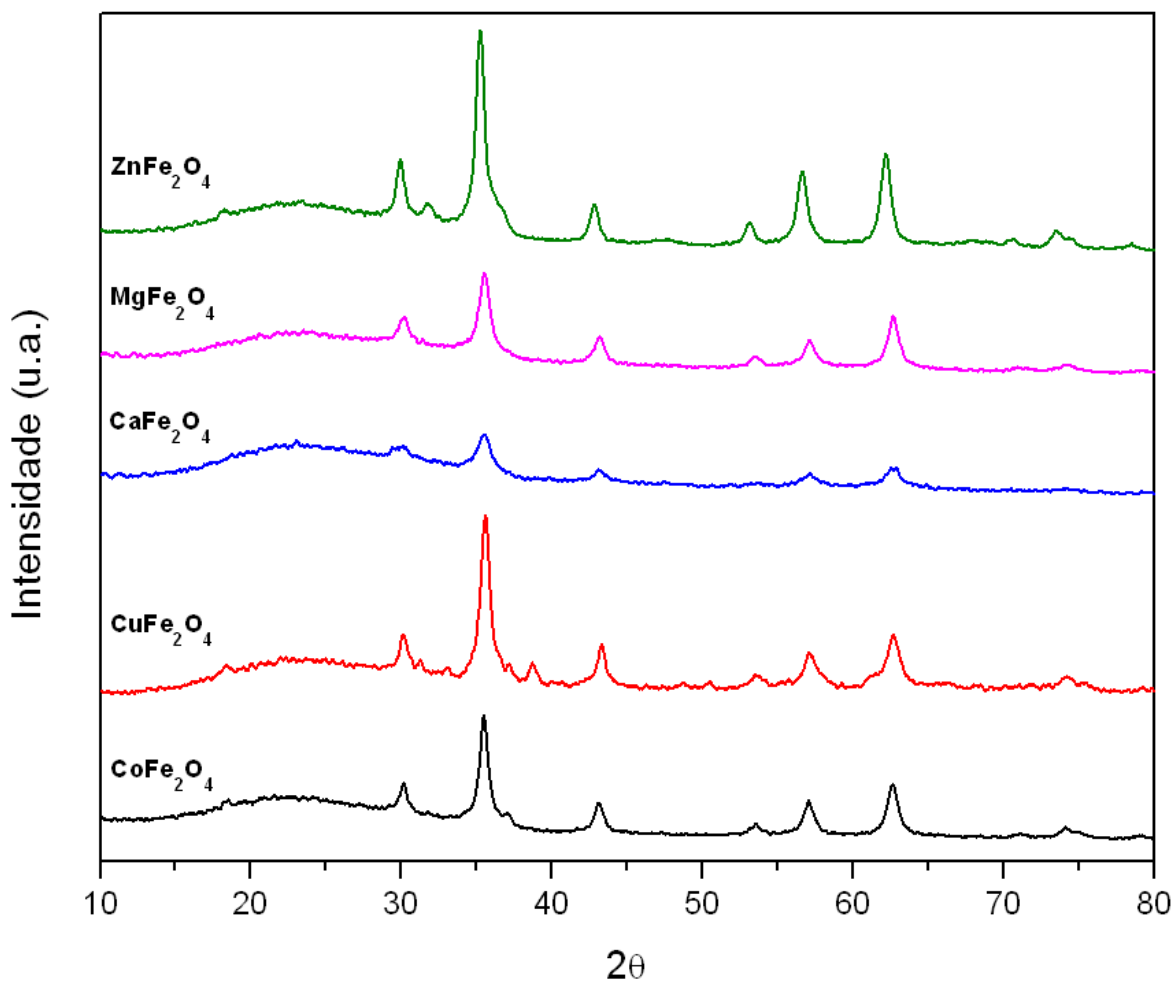
---



### 5.2.1. Caracterização do suporte $MFe_2O_4$ sintetizado pelo citrato precursor

Os difratogramas de raios X das ferritas de cálcio, magnésio, zinco, cobre e cobalto, são apresentadas na Figura 37. Eles exibem um padrão de difração característico de cada ferrita estudada com seus picos bem definidos. Como visto anteriormente, o difratograma para a  $CoFe_2O_4$  apresenta picos de difração referentes à sua estrutura cúbica, localizados em 30,17; 35, 48; 43,1; 53,1; 57,1 e 62, 64 graus  $2\theta$ , de acordo com o padrão JCPDS 077-0426.

**FIGURA 37-** Difratograma de raios X das  $CoFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ,  $CaFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$  e  $ZnFe_2O_4$  sintetizadas pelo método citrato precursor.



Fonte: Acervo pessoal.

O difratograma de raios X obtido para  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  está em concordância com o registrado JCPDS 77-0010, ficando evidente que a fase predominante do sólido é  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . A posição dos picos ( $2\theta$ ) em 30,21 (220); 35,55 (311); 43,36 (400); 53,49 (422); 57,05 (511) e 62,55 (440) confirmam que a estrutura cristalina da ferrita é cúbica (DENG et al., 2007).

No composto contendo cálcio, por comparação com o padrão JCPDS 32-0168, se constata a presença da fase cristalina majoritária cujas reflexões são compatíveis com  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . O difratograma desta ferrita mostra picos localizados no ângulo  $2\theta$  de 30,34; 35,42; 43,1; 57,21 e 62,55. Pode-se observar que o difratograma da  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  apresenta picos largos e de baixa intensidade, o que pode indicar a formação de partículas menores, cujos tamanhos foram determinados através da equação de Scherrer. O tamanho dos cristalitos da  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  é de aproximadamente 7,8 nm, sendo a de menor tamanho quando comparada com as outras ferritas estudadas, como pode ser observado na Tabela 8.

O difratograma da estrutura  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  se caracteriza por picos localizados em 30,21; 35,55; 43,10; 53,36; 57,34 e 62,68 graus  $2\theta$ . A carta cristalográfica JCPDS 73-2410 mostra que as reflexões correspondem aos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) respectivamente, confirmando a estrutura cúbica da  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (DENG et al., 2007).

Os picos que representam a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  estão localizados em 29,94; 35,15; 42,81; 52,96; 56,52 e 62,26. De acordo com o registro JCPDS 22-1012, foi possível estabelecer os seguintes planos cristalográficos: (220), (311), (400), (422), (511) e (440), referentes a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  com estrutura cúbica (BERBENNI et al., 2006; LEE et al., 2006).

Na Tabela 8 são apresentados o diâmetro dos cristalitos das ferritas, obtidos pela equação de Scherrer.

**TABELA 8-** Diâmetro das partículas das ferritas sintetizadas pelo método citrato precursor.

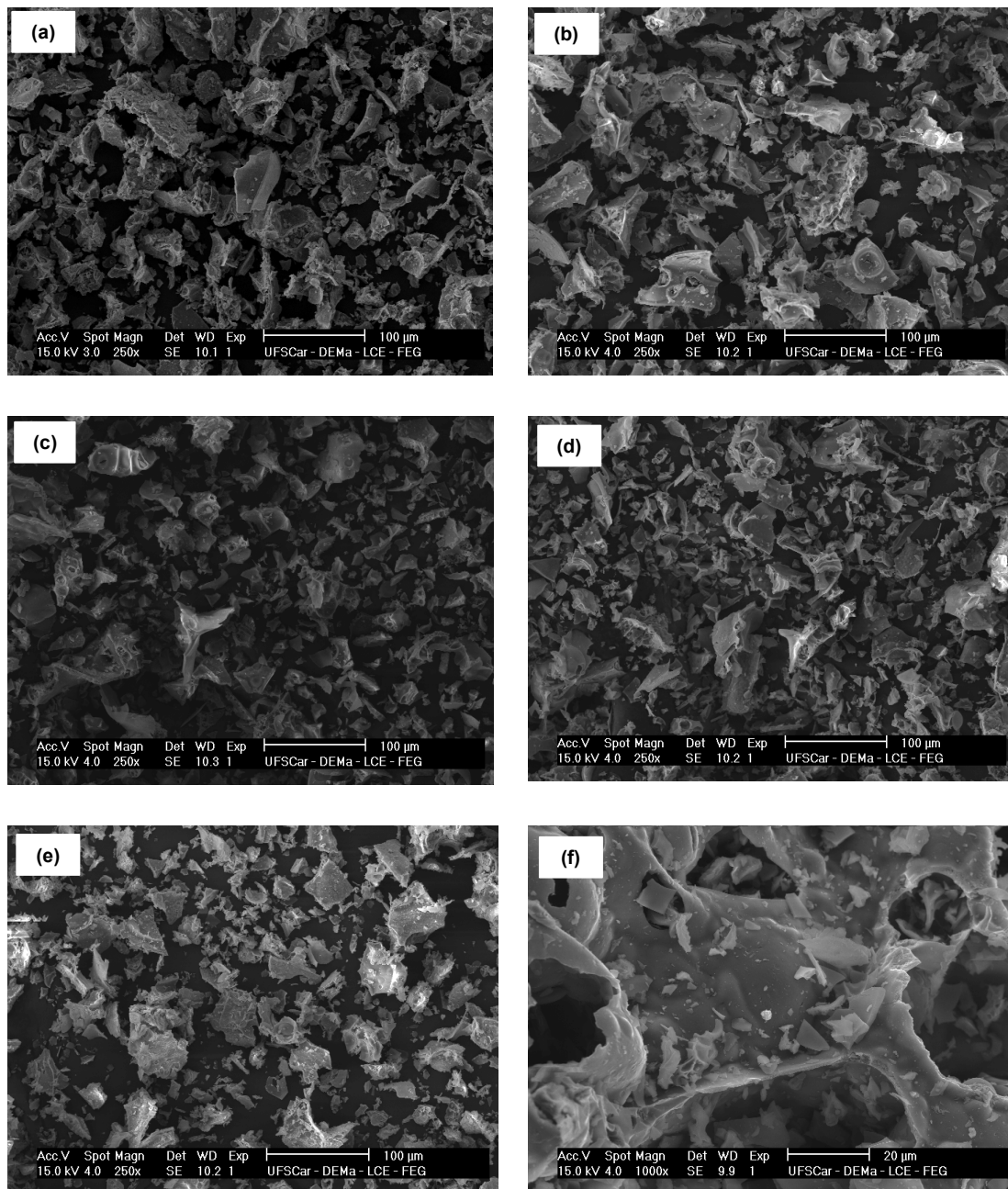
Amostra	Diâmetro de cristalito (nm)
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	10,6
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	9,3
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	7,7
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	10,2
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	13,0

De acordo com a Tabela 8 é possível observar variação do diâmetro das partículas entre 7,7 a 13 nm. Estes valores estão de acordo com a literatura e é esperado aumento do diâmetro de partículas após adição de CaO por impregnação (ALI et al., 2011; MASROUR et al., 2013; SAJJIA et al. 2014).

A morfologia das ferritas sintetizadas pelo método citrato precursor foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Na Figura 36 são apresentadas as micrografias para (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , (d)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e (e)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ .

As fotomicrografias com aproximação de 250 vezes, mostram que as ferritas apresentaram as mesmas características morfológicas, podendo ser observada a formação de aglomerados com formato de blocos irregulares, constituídos por partículas finas com porosidade interpartícula. Este fato pode ser claramente observado com a aproximação da imagem em 1000 vezes da amostra de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , mostrado na Figura 38 f. Estes aglomerados possuem característica mole ou friável, que são constituídos por ligações fracas, sendo assim de fácil desaglomeração (BEZERRA et al., 2010)

**FIGURA 38-** Microscopia Eletrônica de Varredura das ferritas (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , (d)  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e (e)  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  ampliadas 250 vezes e da (f)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  ampliada 1000 vezes.



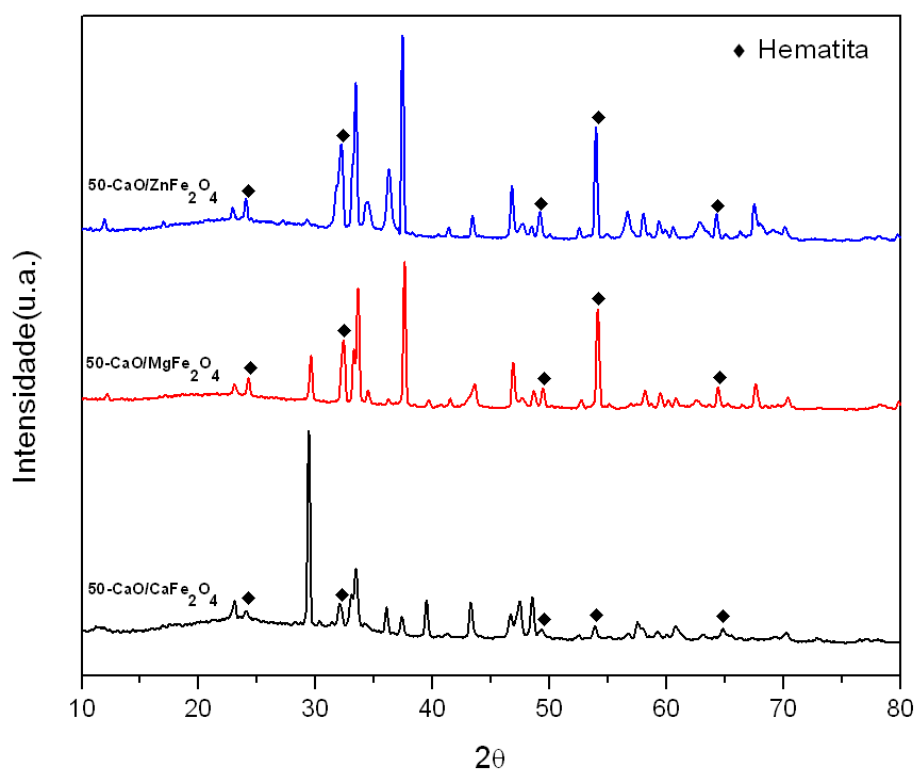
**Fonte:** Acervo pessoal.

O principal motivo da escolha de ferritas para serem utilizadas como suporte na preparação de catalisadores contendo cálcio se deve à sua elevada temperatura de Curie ( $T_c$ ), o que permite tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$  sem perda significativa na propriedade magnética dos catalisadores. De

modo contrário a estas informações prévias, foi observado que após impregnação de cálcio ao suporte e calcinação, houve perda da propriedade magnética das amostras  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Trabalhos publicados por Hendricks (1991) e Taylor (1993) mostraram que a adição de  $\text{CaO}$  em algumas ferritas, como por exemplo  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , podem reduzir significativamente sua propriedade magnética devido ao recobrimento e crescimento das partículas. Outra hipótese que justifica esse fato é que esta propriedade depende do estado de oxidação e quantidades de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) presentes na estrutura do material podendo haver oxidação durante o processo de impregnação e calcinação (SUH et al., 1999).

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas das amostras  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  incorporadas com  $\text{CaO}$ .

**FIGURA 39-** Difratogramas de raios X dos catalisadores 50- $\text{CaO}/\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , 50- $\text{CaO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e 50- $\text{CaO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método citrato precursor.

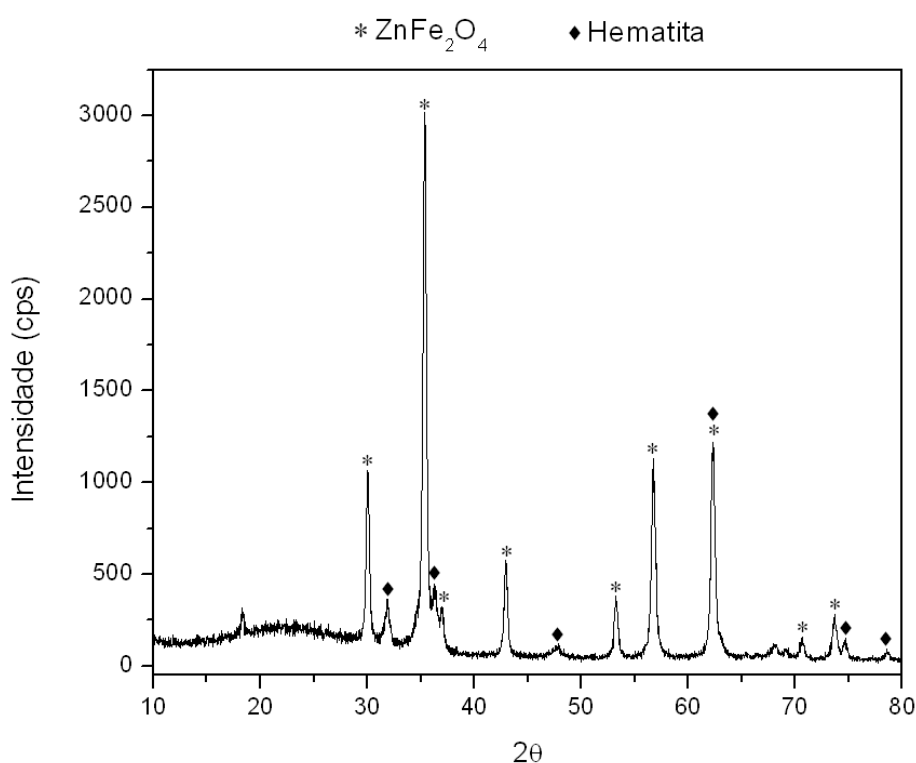


**Fonte:** Acervo pessoal.

É possível observar que após a incorporação de CaO nas ferritas e calcinação, houve o aparecimento de picos de difração referentes ao óxido de ferro na fase hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), segundo JCPDS 01-1053, sendo esta outra possibilidade que pode justificar a perda da atividade magnética destes materiais, uma vez que nesta fase os materiais têm comportamento antiferromagnéticos, onde os momentos magnéticos encontram-se na mesma direção, mas em sentido inverso (VOSKANYAN et al., 1968).

A fim de verificar se a perda da propriedade magnética está relacionada ao tratamento térmico ou à incorporação de CaO nos catalisadores, foi obtido o difratograma da  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  após o tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$ , apresentado na Figura 40.

**FIGURA 40-** Difratograma de raios X da  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método citrato precursor após o tratamento térmico a  $650^\circ\text{C}$ .



**Fonte:** Acervo pessoal.

Observa-se que após o tratamento a 650°C houve o surgimento de picos referentes à hematita (JCPDS 01-1053, 03-0800). O mesmo resultado foi observado por Hu e colaboradores (2010), que verificaram que abaixo de 700°C algumas ferritas tendem a oxidar, formando assim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não magnético, podendo justificar que a perda da propriedade magnética pode estar relacionada à temperatura de calcinação empregada para o tratamento térmico dos catalisadores.

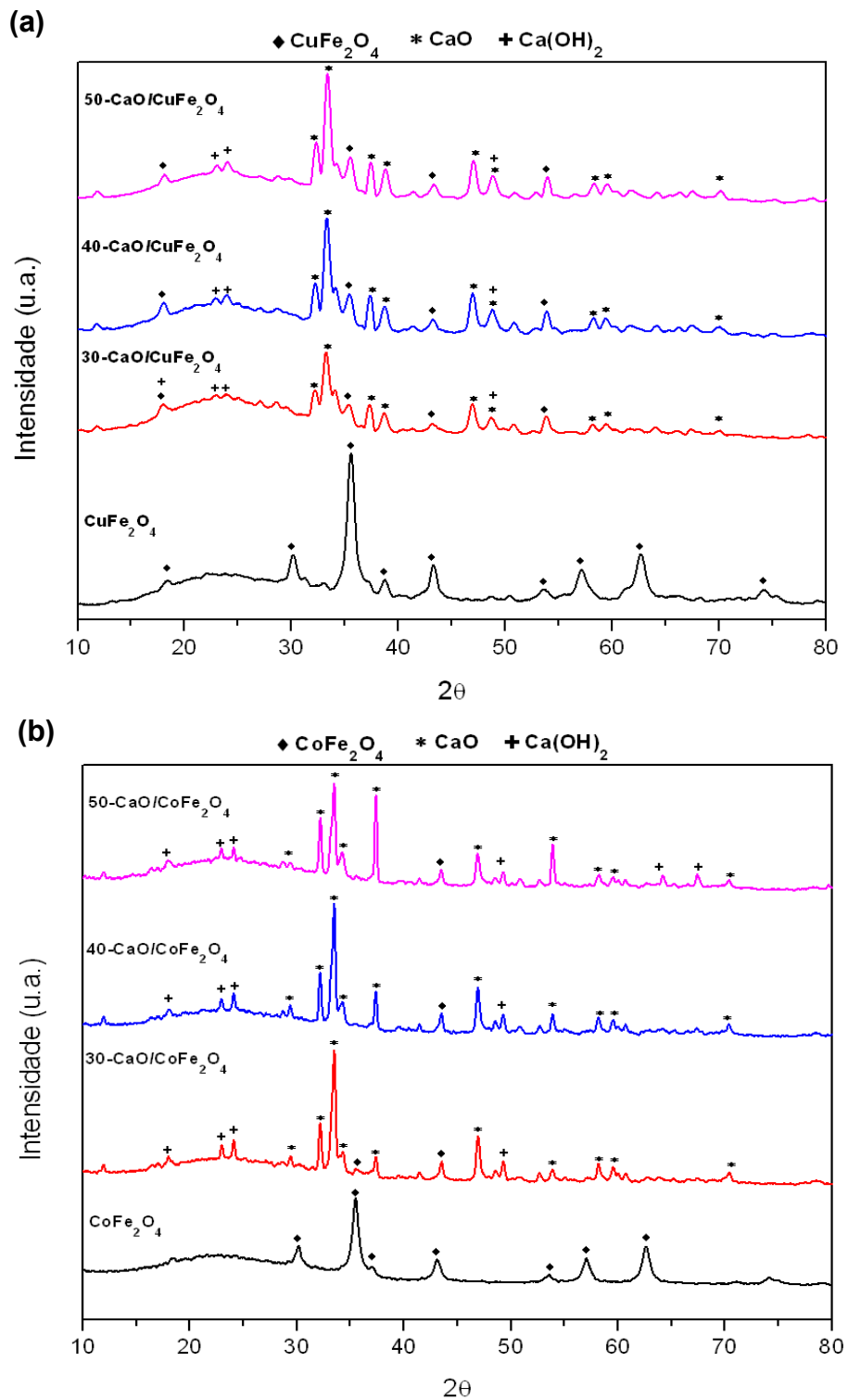
Devido a isso, apenas a atividade catalítica dos compostos contendo óxido de cálcio suportados em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  foram investigados, uma vez que estes foram os únicos materiais que apresentaram estabilidade magnética após impregnação da fase ativa e tratamento térmico, característico deste tipo de material (KURUVA et al., 2014; KOOTI et al., 2012; KUZNETSOV et al., 2013; RASHAD et al.; 2012).

### **5.2.2. Caracterização dos catalisadores de CaO suportado em $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizados pelo método de citrato precursor.**

Tendo selecionado as ferritas de cobre e cobalto para serem utilizadas como suporte para os catalisadores contendo cálcio, os materiais obtidos após a impregnação foram caracterizados e o resultados são apresentado a seguir.

Visto que os catalisadores contendo 10 e 20% de CaO apresentaram baixa densidade de sítios básicos fortes, necessários para a conversão de reagentes na reação de transesterificação, foram obtidos apenas catalisadores com porcentagem superiores a estas com a finalidade de serem testados da reação citada. Na Figura 41 são apresentados os difratogramas das  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  antes e após a impregnação de diferentes teores de CaO.

**FIGURA 41-** Difratogramas de raios X da (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{xCaO/CuFe}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{xCaO/CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método citrato precursor.



Fonte: Acervo pessoal.



Como visto anteriormente, os catalisadores de cálcio suportados em ferritas de cobre e cobalto, sintetizados pelo método citrato precursor, apresentaram o mesmo perfil de difração quando comparados com os catalisadores de cálcio suportados em ferrita de cobalto sintetizado pelo método de co-precipitação.

Podemos observar que com a incorporação de CaO na ferrita há a modificação da estrutura, indicada pelo aparecimento de picos de difração referentes ao CaO e diminuição dos picos de difração referentes às ferritas utilizadas como suporte para os catalisadores. Este resultado pode estar indicando o recobrimento do suporte pelo CaO, sugerindo que este material ativo está disperso na superfície da ferrita.

Os catalisadores utilizados neste estudo também apresentaram picos de difração referente ao  $\text{Ca(OH)}_2$ , o que já é esperado devido à rápida hidratação deste tipo de material ao entrar em contato com ar.

A área específica dos catalisadores é apresentada na Tabela 9, onde pode ser observado a redução expressiva dos valores após a impregnação do CaO.

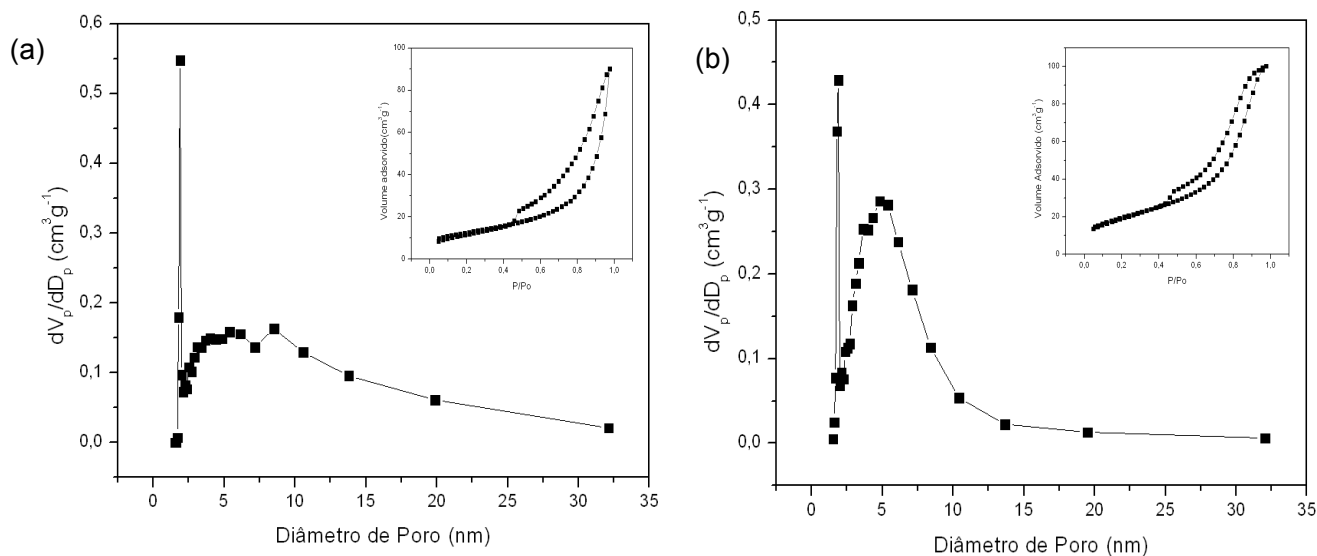
**TABELA 9-** Área específica BET e tamanho de cristalito para os catalisadores  $\text{XCaO/CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{XCaO/CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método citrato precursor.

Catalisadores	Área BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Tamanho médio de cristalito (nm)
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	44	9
30- $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4$	5	11
40- $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4$	3	13
50- $\text{CaO/CuFe}_2\text{O}_4$	2	14
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	71	11
30- $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$	3	18
40- $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$	2	22
50- $\text{CaO/CoFe}_2\text{O}_4$	1	23

Como esperado, houve diminuição da área específica dos catalisadores com o aumento do teor de CaO, possivelmente devido ao bloqueio de micro e mesoporos das  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , apresentados na Figura 42, assim como suas isotermas.

Outro fator que pode estar contribuindo para a redução da área específica das ferritas é o crescimento dos cristais após a incorporação do CaO. Pode-se observar na Tabela 9 que após adição de cálcio, houve o aumento significativo do cristalito, mostrando que a sua adição induziu o crescimento dos cristais que foram formados durante a calcinação dos catalisadores suportados em ferritas.

**FIGURA 42-** Distribuição do tamanho de poros e isoterma da (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

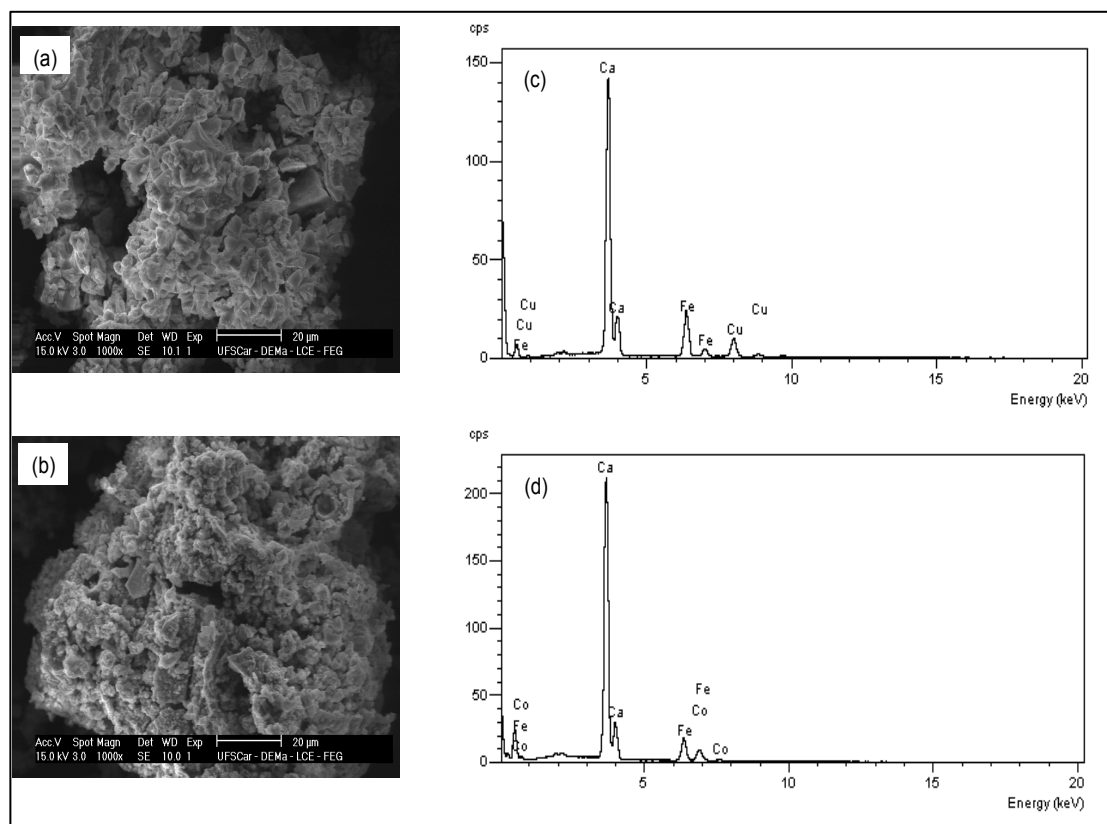


**Fonte:** Acervo pessoal.

As amostras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mostraram perfis das isothermas bastante similares, do tipo IV, características de materiais mesoporosos, de acordo com a classificação da IUPAC, que indica que a estrutura do poro é complexa e tende a ser composta de uma rede de poros interligados de diferentes tamanhos e formas. Este fato é confirmado ao observar a distribuição de tamanho poros dos materiais, onde foi constatado que o material possui micro e mesoporos.

A morfologia dos catalisadores foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a análise química da superfície dos catalisadores foi feita por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).

**FIGURA 43-** Microscopia Eletrônica de Varredura dos catalisadores (a) 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (b) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Espectroscopia de energia dispersiva de raios X dos catalisadores (c) 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (d) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Fonte:** Acervo pessoal.

As fotomicrografias apresentadas na Figura 43 (a) e (b) deixam evidente que, com a incorporação de CaO nas ferritas, houve modificação na morfologia devido à impregnação da espécie ativa no suporte. Os resultados de EDS confirmam este fato devido à presença de picos referentes ao cálcio que podem ser observados nas Figuras 43 (c) e (d).

A análise química para determinação do teor de cálcio nos catalisadores suportados em CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi realizada pela técnica fluorescência de raios X (FRX) e os valores são apresentados na Tabela 10.

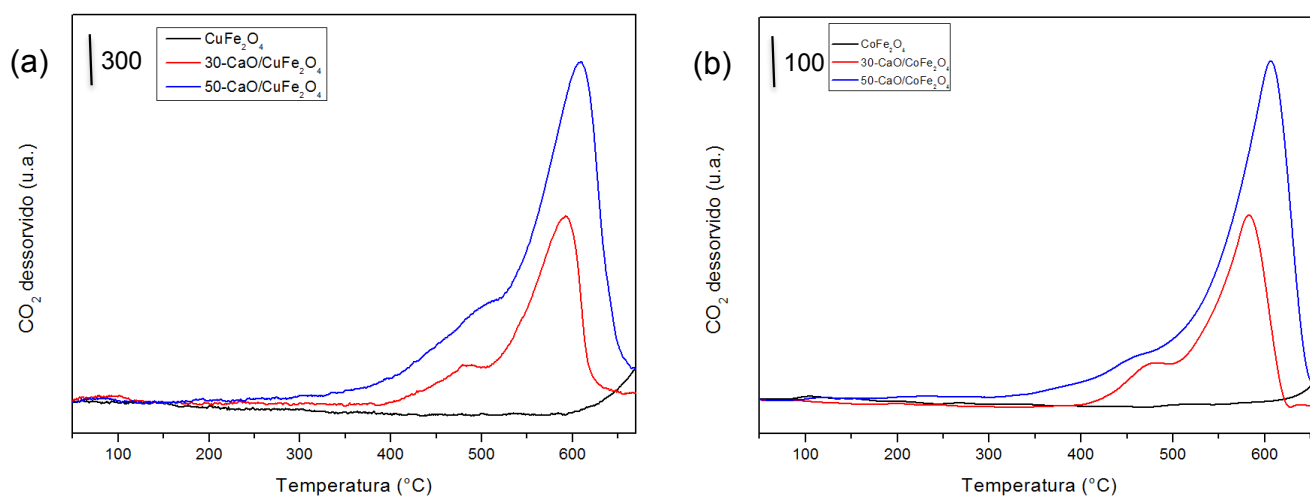
**TABELA 10-** Teor de Ca obtido por Fluorescência de Raios X de catalisadores  $X\text{CaO}/M\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método citrato precursor.

Catalisadores	Teor nominal (% m/m)	Teor experimental (%m/m)
30- $\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	30	31,9
40- $\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	40	46,6
50- $\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	50	51,9
30- $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	30	34,9
40- $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	40	45,1
50- $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	50	53,1

Como pode ser observado na Tabela 10, os valores determinados experimentalmente foram próximos dos teores nominais. As diferenças observadas podem ser justificadas pelo erro intrínseco da determinação e preparação das amostras.

As propriedades básicas dos catalisadores foram estudadas pela técnica de Dessorção a Temperatura Programada de  $\text{CO}_2$  (DTP- $\text{CO}_2$ ). Os perfis de DTP- $\text{CO}_2$  para os catalisadores magnéticos são apresentados na Figura 44.

**FIGURA 44-** Perfis de DTP-CO<sub>2</sub> para CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 30-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) e pra para CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 30-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelo método citrato precursor.



**Fonte:** Acervo pessoal

As amostras de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> não apresentaram sinal de dessorção de CO<sub>2</sub>, constatando que não há presença de sítios básicos em ambas as amostras e, possivelmente, estas não serão ativas na reação estudada.

Os catalisadores de cálcio apresentaram os mesmos perfis de curvas de DTP, verificando que com a adição de cálcio nas ferritas, houve o surgimento de picos característicos a sítios básicos fortes, sendo claramente observadas nas Figura 44 (a) e (b). Fica claro também que, com o aumento do teor de cálcio incorporado nas amostras, há o aumento da densidade dos sítios básicos fortes nos catalisadores, que dessorvem CO<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas (Tabela 11).

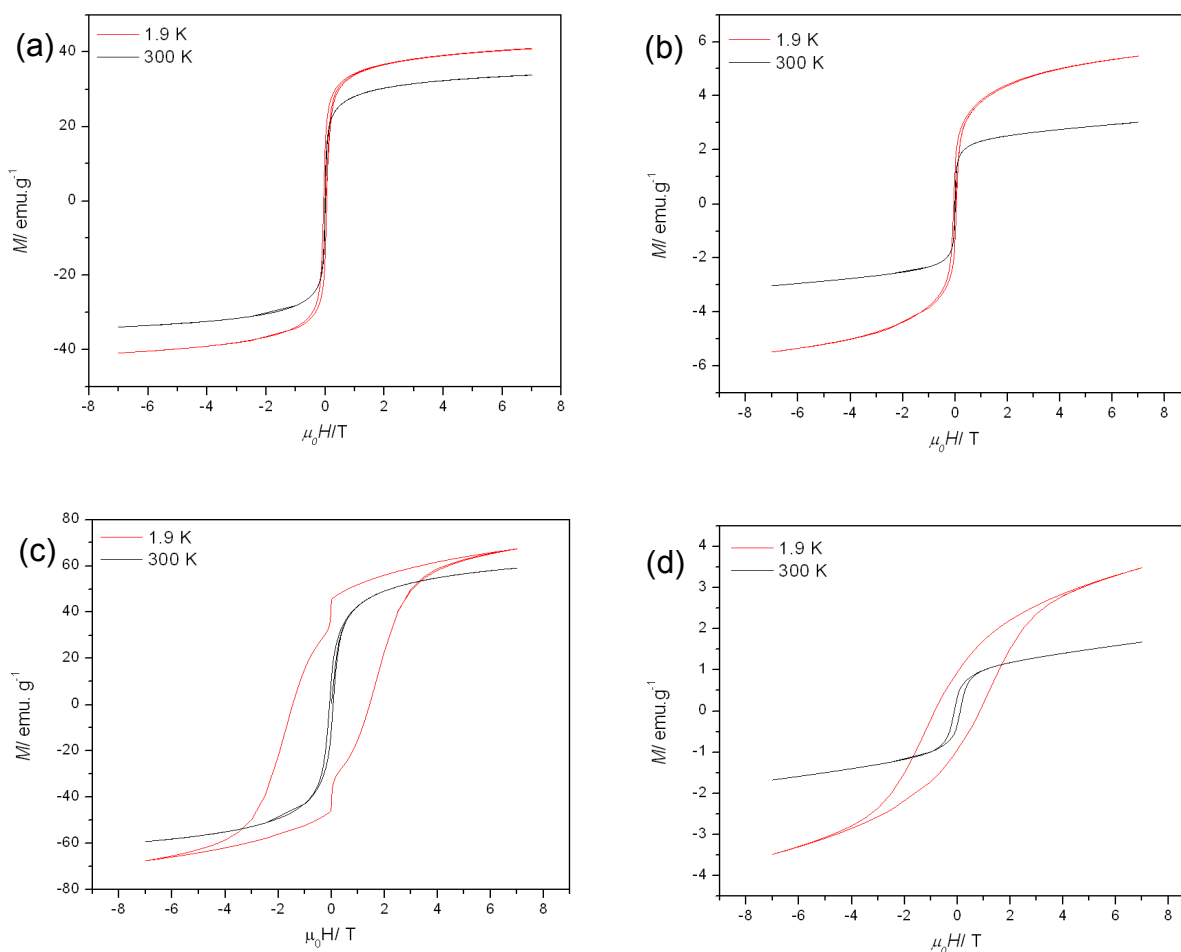
Através da integração das curvas de DTP-CO<sub>2</sub> usando funções Gaussianas foi possível quantificar o CO<sub>2</sub> dessorvido dos catalisadores. Os catalisadores de cálcio apresentaram perfis de dessorção semelhantes, podendo ser deconvoluídas em uma banda com temperatura de dessorção entre 400-630°C. A densidade de sítios básicos nos catalisadores sintetizados pelo método citrato precursor é apresentado na Tabela 11.

**TABELA 11-** Densidade de sítios básicos nos catalisadores contendo cálcio e nos suportes  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sintetizados pelo método citrato precursor.

Catalisadores	Densidade de sítios básicos-db ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )		
	db fracos	db fortes	db totais
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	-	-	0
30-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	-	5	5
50-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	-	18	18
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	-	0
30-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	7	7
50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	-	14	14

As curvas de magnetização obtidas por SQUID das amostras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , 50-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  realizadas nas temperaturas de 300 e 1,9K, apresentando a magnetização de saturação e o campo coercitivo das amostras são apresentadas na Figura 45.

**FIGURA 45-** Curva de magnetização para as amostras (a)  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (b) 50-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , (c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e (d) 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método citrato precursor.



**Fonte:** Acervo pessoal.

As Figuras 45 (a) e (c) retratam as curvas de magnetização para as amostras  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  a 300 e 1,9 K, mostrando a diferença entre o comportamento magnético das duas amostras em temperaturas diferentes. A amostra  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  apresentou comportamento superparamagnético em temperatura ambiente, enquanto a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentou comportamento ferro magnético, sendo observado pela presença da curva de histerese magnética para as amostras. Na Tabela 12 são apresentados os valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ). A  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentou maior valor de magnetização de saturação, sendo este de 55,9  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto para a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  este valor foi



de 38,1 emu/g. Entretanto, a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentou magnetização remanente de 10,9 emu/g enquanto que para a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  esse valor foi zero. Isto pode ser justificado pelo fato de que os cátions  $\text{Co}^{2+}$  presentes na estrutura da ferrita podem estar causando sua anisotropia magnética, como relatada por alguns autores (SUN et al., 2003; PEDDIS et al., 2012).

Ambas as amostras apresentaram perdas por histerese a 1,9 K. Embora a  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  não apresente uma curva de histerese pronunciada como a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , sua coercividade (3,54  $\mu\text{Oe}$ ) e remanência (11,8 emu/g) sugerem que esta amostra apresenta fraco comportamento ferromagnético a esta temperatura, fato esperado uma vez que a temperatura está diretamente relacionada à anisotropia destes materiais (GRIGOROVA et al., 1998).

Observa-se na Figura 45 (b) e (d) que após a incorporação de CaO aos suportes de ferrita houve uma perda significativa na propriedade magnética dos catalisadores. Esta diminuição na magnetização de saturação já era esperada, uma vez que esta variável é calculada em emu/g e a massa total de catalisador usado para a análise continham espécies magnéticas ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) e não magnéticas (CaO).

Quando se compara a massa molar da  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (239,2 g/mol) e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (234,6 g/mol) com a do CaO (56,1 g/mol) é possível notar que há outro fator que pode estar contribuindo para a diminuição da propriedade magnética dos catalisadores, uma vez que a massa molar das ferritas é superior à massa de CaO. Sendo assim, outra possível justificativa para a diminuição da magnetização de saturação dos catalisadores pode estar relacionada à oxidação das ferritas durante a etapa de impregnação e calcinação, já que a impregnação foi feita por rota úmida e a atmosfera do processo não foi controlado, ou seja, atmosfera oxidante.

Mesmo com o baixo valor de magnetização de saturação é possível observar na Figura 23 que os catalisadores contendo CaO possuem magnetização suficiente para serem separados do meio reacional, permitindo assim o seu reuso em uma nova batelada de reação.

**TABELA 12-** Valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), coercividade ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $M_r$ ) a temperatura de 300K.

Amostras	$M_s(\text{emu/g})$	$H_c(\mu\text{Oe})$	$M_r(\text{emu/g})$
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	38,1	2,9	0
50-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	2,8	4,4	0
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	55,9	4,6	10,9
50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1,3	2,7	0,2

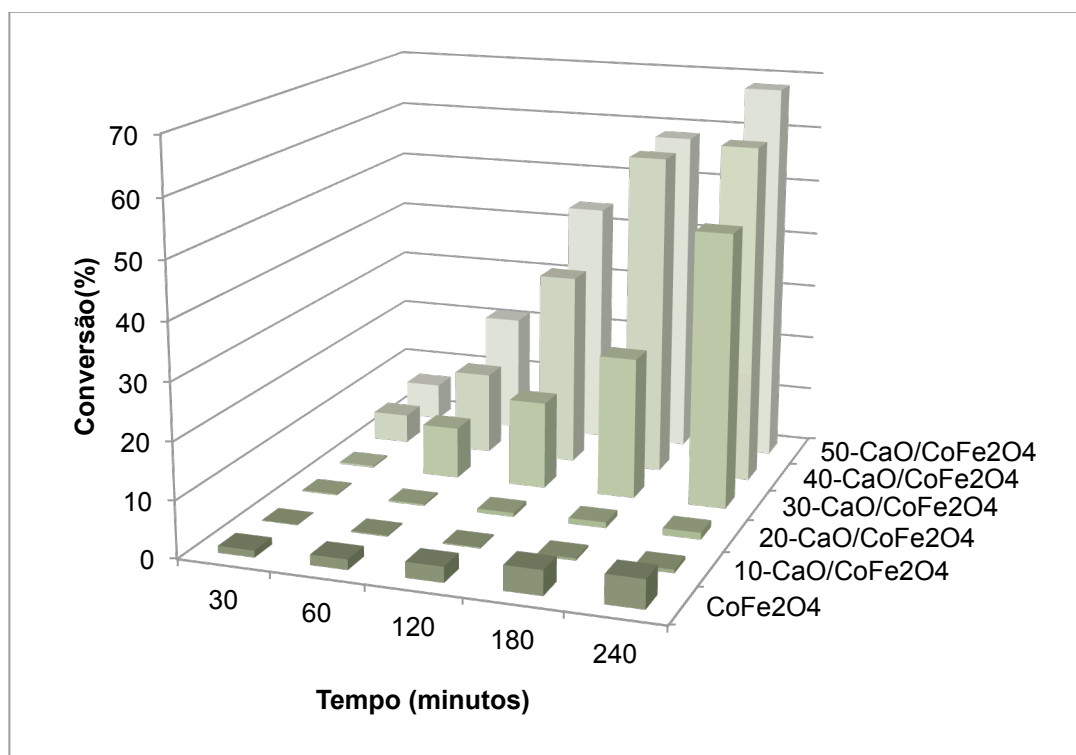
### 5.3. Avaliação Catalítica dos catalisadores $\text{XCaO}/\text{MFe}_2\text{O}_4$

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos associados à reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol com catalisadores de cálcio suportados em ferritas preparadas pelos métodos de co-precipitação e citrato precursor, assim como os testes de estabilidade para a mesma reação. Posteriormente, os catalisadores que apresentaram as melhores conversões na reação modelo foram avaliados na transesterificação etílica do óleo de soja.

#### 5.3.1. Testes catalíticos na reação modelo de transesterificação para os catalisadores $\text{XCaO}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ sintetizados pelos métodos de co-precipitação e citrato precursor

A atividade catalítica dos materiais foi primeiramente avaliadas através da reação modelo de transesterificação entre acetato de metila e etanol. Na Figura 46 estão apresentados os testes catalíticos para  $\text{XCaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método de co-precipitação.

**FIGURA 46-** Avaliação catalítica usando moléculas modelo para os catalisadores  $X\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método de co-precipitação.



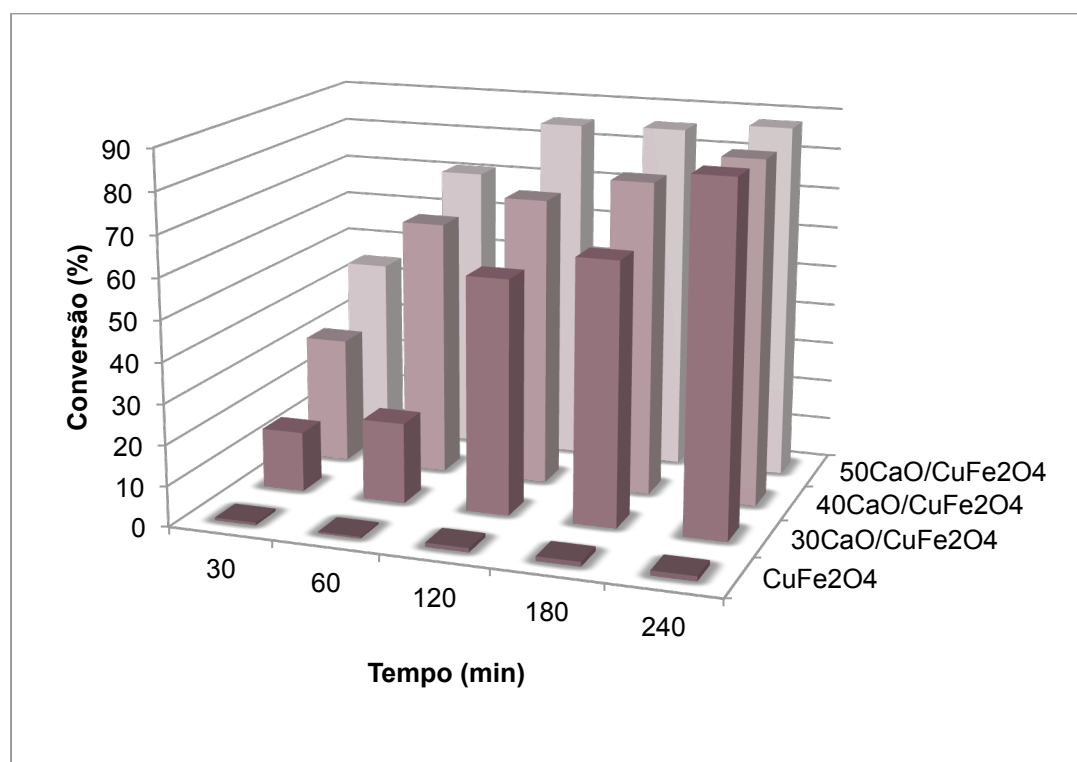
**Fonte:** Acervo pessoal.

Como pode ser observado, o suporte  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de co-precipitação apresentou baixa atividade catalítica para a reação de transesterificação, podendo esta ser atribuída à presença de sítios básicos fracos, como mostrados na Figura 34 e Tabela 7, que contribuiriam para a formação do produto. Com baixo teor de  $\text{CaO}$  incorporado ao suporte, houve o recobrimento dos sítios básicos fracos da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , não havendo sítios básicos de  $\text{CaO}$  em quantidade suficiente para a formação do produto e, conseqüentemente, diminuindo a conversão. Entretanto, com o aumento do teor de  $\text{CaO}$  houve o aumento expressivo na atividade catalítica dos materiais, devido ao surgimento de sítios básicos fortes. Baseado nisso, é possível inferir que o aumento da concentração de  $\text{CaO}$  suportado em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é imprescindível para a criação dos sítios ativos para a reação, tendo a ferrita a função de auxiliar na dispersão e estabilização da fase ativa ( $\text{CaO}$ ).

A conversão mostrou-se dependente do teor de óxido cálcio impregnado nos suportes, destacando-se a amostra 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que apresentou conversão de aproximadamente 70%, enquanto a amostra 10-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentou conversão inferior a 1% no tempo máximo de reação.

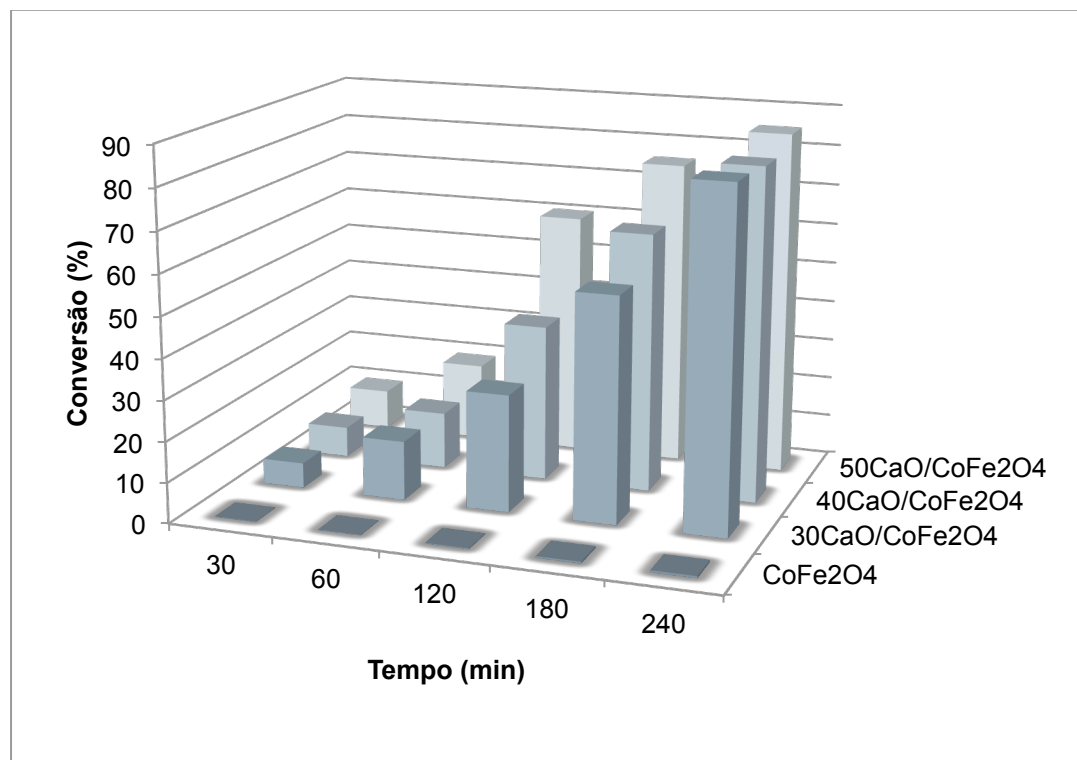
Devido a baixa atividade catalítica e baixa densidade de sítios básicos dos catalisadores contendo 10 e 20% de CaO, os catalisadores suportados em ferritas sintetizadas pelo método citrato precursor foram preparados com teores entre 30 e 50% de CaO. As Figuras 47 e 48 apresentam as avaliações catalíticas na transesterificação entre acetato de metila e etanol para os catalisadores suportados em CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**FIGURA 47-** Avaliação catalítica usando moléculas modelo para os catalisadores XCa/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelo método citrato precursor.



Fonte: Acervo pessoal.

**FIGURA 48-** Avaliação catalítica usando moléculas modelo para os catalisadores  $X\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método citrato precursor.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Analisando as Figuras 47 e 48, é possível observar que ambos os suportes utilizados na preparação dos catalisadores não apresentaram atividade catalítica para a reação de transesterificação. Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos por DTP-CO<sub>2</sub> (Figura 44), que mostrou ausência de sítios básicos nas ferritas, fator necessário para obtenção de produto nesse tipo de reação.

Ao se comparar a atividade catalítica das ferritas utilizadas como suporte dos catalisadores, nota-se que a ferrita sintetizada pelo método de co-precipitação apresentou uma pequena taxa de conversão, chegando a 5% em 4 horas de reação (Figura 46). O mesmo não é observado nos materiais sintetizados pelo método citrato precursor (Figura 47 e 48). Uma possível justificativa para este fato pode estar relacionada ao método de síntese, uma vez que no método de co-precipitação usa-se uma solução alcalina (NaOH) para gerar o precipitado desejado, podendo haver resíduos de espécies

básicas que não foram totalmente eliminadas na etapa de lavagem e que podem ter contribuído na atividade para a reação de transesterificação.

Assim como para os catalisadores suportados em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizado pelo método de co-precipitação, a conversão mostrou-se dependente de teor de óxido de cálcio incorporado ao suporte, uma vez que as amostras 50-CaO/ $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  atingiram conversão próximo ao equilíbrio em um tempo menor de reação, quando comparados aos catalisadores contendo 30% de CaO, destacando-se o catalisador 50-CaO/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que apresentou conversão superior a 85% em 120 minutos de reação (Figura 48).

Quando se compara o desempenho dos catalisadores suportados em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  obtidos pelos dois diferentes métodos empregados, observa-se que os catalisadores  $\text{XCaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizados pelo método do citrato precursor apresentaram valores maiores de conversão. A possível justificativa para essa melhora no desempenho da atividade catalítica pode estar relacionada com a maior densidade de sítios básicos fortes na amostra sintetizada pelo método citrato precursor, que podem ser comparados ao se observar as Tabelas 7 e 11. O mesmo fato ocorre quando se compara as Figuras 47 e 48, uma vez que os catalisadores suportados em  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  apresentam maiores densidades de sítios básicos (Tabela 11).

Outro fator que pode justificar essa melhora na atividade catalítica dos catalisadores  $\text{XCaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  pode estar relacionados aos tamanhos menores de partículas obtidas pelo método de síntese do citrato precursor, sendo de aproximadamente 10 nm para as amostras sintetizadas pelo método citrato precursor e de aproximadamente 30 nm para as amostras sintetizadas pelo método de co-precipitação. Além disso, o teor real de CaO incorporado nas amostras, que foram determinados por fluorescência de raios X (Tabelas 6 e 10), onde foram observados teores mais altos nas amostras preparadas pelo método citrato precursor. Estas justificativas estão de acordo com a literatura, uma vez que a atividade catalítica depende tanto do teor de  $\text{Ca}^{2+}$ , que afeta a quantidade e força dos sítios básicos, quanto das propriedades físicas dos catalisadores, principalmente área específica e tamanho de cristalito da fase ativa CaO (DEMIRBAS, 2008).

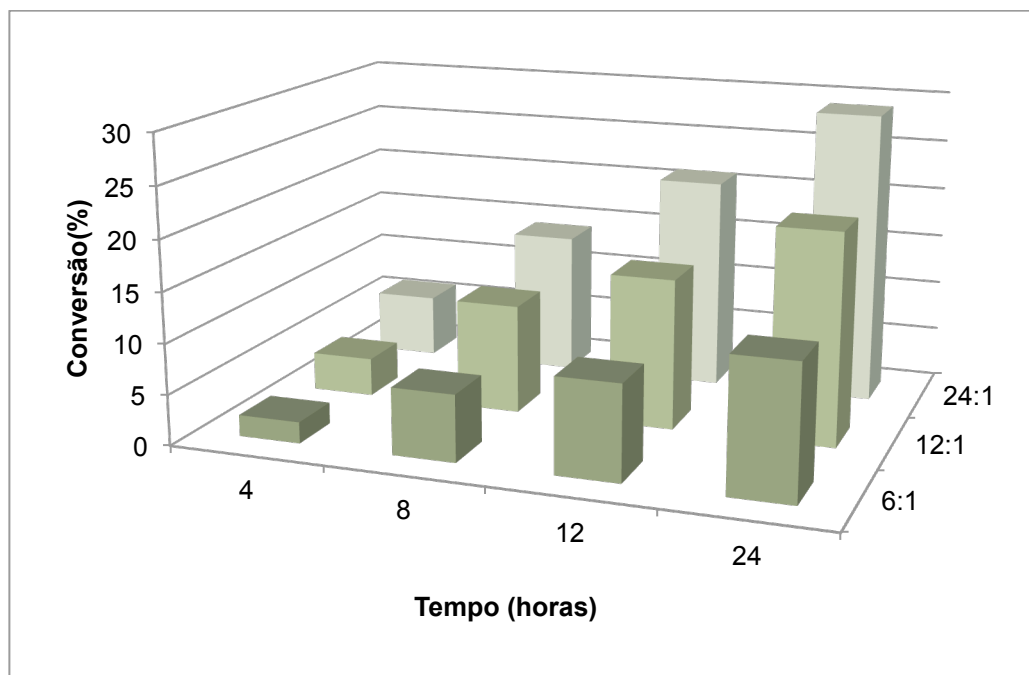
Na avaliação catalítica dos compostos contendo CaO deve ser considerada a presença de  $\text{Ca(OH)}_2$  que foi detectado nos catalisadores nas análises por DRX. Segundo Castro (2013),  $\text{Ca(OH)}_2$  pode contribuir para a atividade dos catalisadores em tempos de reação superiores a uma hora, chegando a aproximadamente 40% de conversão em 5 horas de reação. Entretanto, pesquisas comprovam a superioridade catalítica do CaO em relação ao  $\text{Ca(OH)}_2$ , uma vez que a sua contribuição no desempenho catalítico é de aproximadamente 12% (KOUZU et al., 2008). O mesmo fato foi estudado por Liu e colaboradores (2008b), que investigaram a contribuição catalítica de diferentes compostos de cálcio na reação de transesterificação. A proposta de reatividade relatada pelos autores está de acordo com a teoria de base de Lewis, sendo que os metóxidos de metais alcalino-terrosos são mais básicos que os seus óxidos, que são mais básicos do que os seus hidróxidos:  $\text{Ca(OH)}_2 < \text{CaO} < \text{Ca(CH}_3)_2$ .

Devido ao bom desempenho do catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> na reação de transesterificação entre acetato de metila e etanol, este foi escolhido para aplicação na transesterificação etílica do óleo de soja.

### **5.3.2. Testes catalíticos na transesterificação etílica do óleo de soja com catalisadores 50-CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelos métodos de co-precipitação e citrato precursor**

Foram selecionados para a transesterificação etílica do óleo de soja os catalisadores contendo 50% de CaO, uma vez que estes apresentaram os maiores valores de conversão nas reações usando moléculas modelo. A Figura 49 apresenta os resultados dos teores de ésteres alcançados com o catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método de co-precipitação, variando-se o tempo de reação e a razão etanol/óleo de soja.

**FIGURA 49-** Avaliação catalítica usando 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizado pelo método de co-precipitação, na transesterificação entre etanol e óleo de soja em diferentes razões.



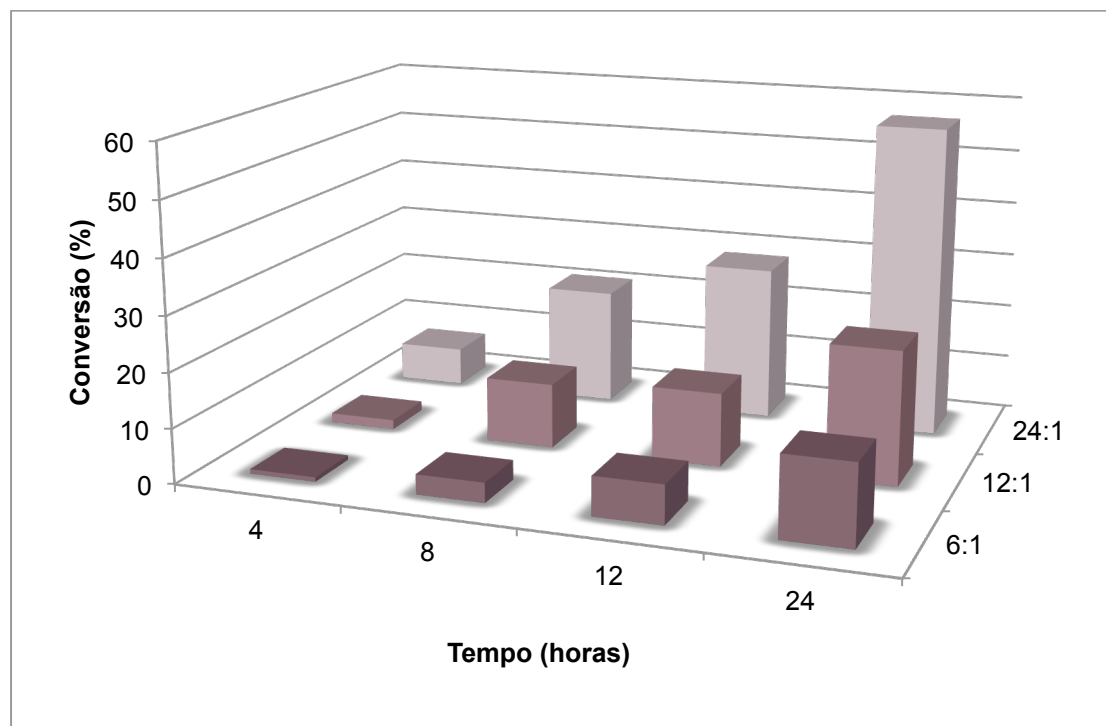
**Fonte:** Acervo pessoal.

Pode-se observar na Figura 49 que com a variação do tempo de reação e da razão etanol/óleo há o aumento gradual da conversão de triglicerídeos. Para o catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método de co-precipitação, a máxima conversão observada foi de aproximadamente 30% em 24 horas, e razão etanol/óleo de 24:1.

A Figura 50 mostra os resultados de conversão alcançados para o catalisador 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método citrato precursor.



**FIGURA 50-** Avaliação catalítica usando 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizado pelo método citrato precursor, na transesterificação entre etanol e óleo de soja em diferentes razões.

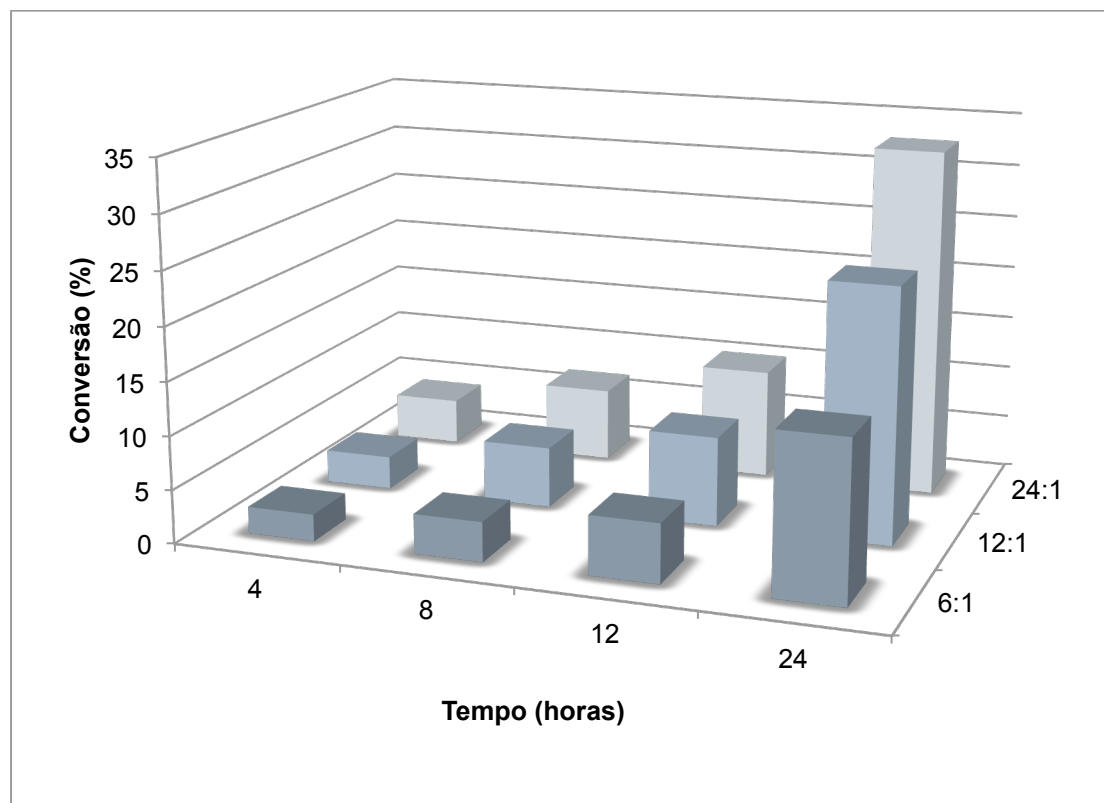


**Fonte:** Acervo pessoal.

O tempo de reação e a razão etanol/óleo também favoreceram a reação com o catalisador 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtendo-se conversão superior a 50%, em 24 horas, e razão etanol/óleo 24:1.

Na Figura 51 são apresentados os resultados da avaliação catalítica do catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método citrato precursor na transesterificação etílica do óleo de soja.

**FIGURA 51-** Avaliação catalítica usando 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizado pelo método citrato precursor, na transesterificação entre etanol e óleo de soja em diferentes razões.



**Fonte:** Acervo pessoal.

Da mesma forma que os resultados apresentados anteriormente, o catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método citrato precursor também mostrou que o aumento na conversão depende do tempo de reação e variação do teor óleo/etanol. Este perfil de conversão é justificado pelo fato de que a transesterificação de óleos vegetais é uma reação cineticamente favorecida quando um excesso de álcool é utilizado em relação ao triglicerídeo. Entretanto, uma razão molar etanol/óleo muito alta pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento de sua solubilidade no etanol. Além disso, a presença de glicerol no meio reacional favoreceria a formação de triglicerídeos (DEMIRBAS, 2008). Por este motivo, os catalisadores estudados não foram testados em reações com proporção etanol/óleo de soja acima de 24:1.

Alguns autores relatam que a temperatura é o fator que mais influência na taxa de conversão na reação de transesterificação (VICENTE et al., 2005; VICENTE et al., 2006; BAMBASE et al., 2007; KLOFUTAR et al., 2010). Em baixas temperaturas há o aumento no tempo de reação, necessário para obter uma conversão alta de ésteres. Por outro lado, temperaturas altas de reação resultam em baixa produção de ésteres, pelo fato desta ser uma reação reversível (POLJANSEK e LIKOZAR, 2011). Desta forma, é possível inferir que se a temperatura dos testes catalíticos for aumentada, conseqüentemente haverá o aumento no teor de ésteres, podendo-se assim atingir o equilíbrio e chegar a valores de conversão equivalentes aos testes realizados com acetado de metila e etanol.

Ao se comparar os resultados do teor de ésteres obtidos para os catalisadores suportados em  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , observa-se que ambos apresentaram praticamente o mesmo percentual de conversão em 24 horas de reação, mas quando esses são comparados com o catalisador suportado em  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , observa-se que o teor de ésteres obtido na reação transesterificação praticamente dobra, chegando a aproximadamente 60% de conversão. Estes valores estão em concordância com os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores, uma vez que o suporte  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  apresentou maior quantidade de sítios ativos fortes e menor tamanho de partícula, possibilitando uma melhor dispersão da fase ativa sobre sua superfície e permitindo também uma maior dispersão do catalisador no meio reacional, facilitando a ligação dos sítio ativo ao triglicerídeo, e apresentou maior densidade de sítios básicos, necessários para a conversão de ésteres na referida reação.

Um trabalho publicado recentemente por Bazargan e colaboradores (2015) relata estudos sobre aplicação de catalisador de cálcio na reação de transesterificação entre o óleo de girassol e metanol mostrando que usando um teor de  $\text{CaO}$  superior ao utilizados no presente trabalho, pode haver o aumento na conversão, podendo chegar a 99%. Da mesma forma, outros autores obtiveram resultados satisfatórios com a variação das condições de reação, obtendo conversão superior a 80% (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2010;

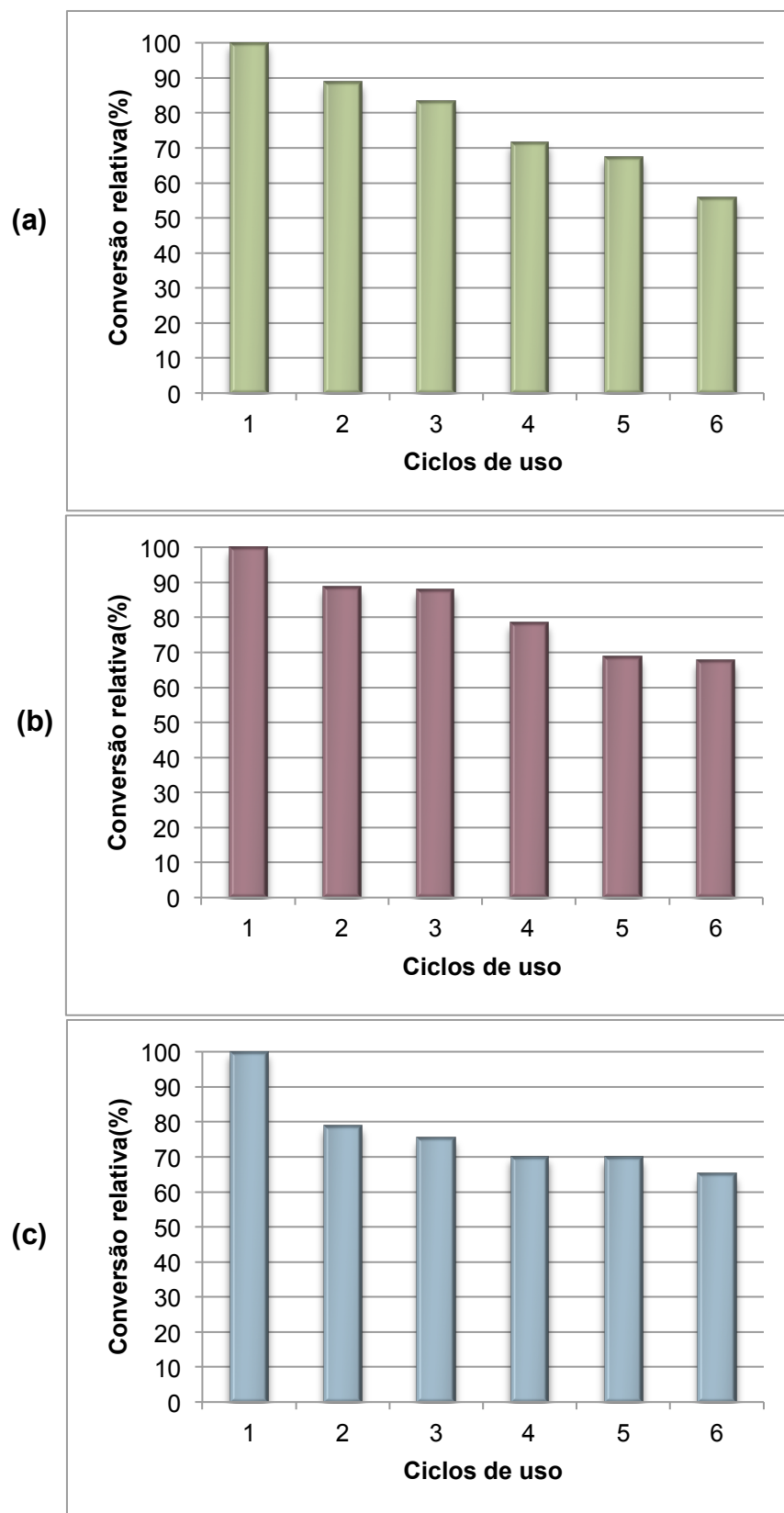
CHO et al., 2010, YOOSUK et al., 2010; VERZIU et al., 2011; VUJICIC et al., 2010; WEN et al., 2010; ENCIMAR et al., 2010; ALBA-RUBIO et al., 2010; LIU et al., 2010). Vale ressaltar também que em todos os trabalhos relatados o álcool utilizado nas reações foi o metanol, o que favoreceu o bom desempenho catalítico, uma vez que este possui cadeia mais curta que o etanol. Estes resultados mostram que mesmo com a baixa conversão de ésteres na reação entre o óleo de soja e o etanol, quando comparados com a reação usando moléculas modelo, o catalisador  $XCaO/MFe_2O_4$  apresentou potencial para se estudar a diminuição do meio reacional.

### 5.3.3. Testes de estabilidade dos catalisadores 50-CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Visto que o presente estudo visa a produção de catalisadores heterogêneos para utilização em reações em fase líquida, o estudo de estabilidade torna-se necessário. A perda da fase ativa para o meio reacional por lixiviação é um dos grandes obstáculos na produção de catalisadores heterogêneos, uma vez que essas espécies lixiviadas podem se solubilizar no meio líquido e catalisar a reação em meio homogêneo, além de causar a desativação do catalisador e contaminação do produto final.

A possibilidade de reutilização dos catalisadores 50-CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi estudada em 6 bateladas consecutivas na reação de transesterificação entre o acetato de metila e etanol. Após a reação, o sobrenadante foi removido com o auxílio de um ímã e uma nova mistura reacional foi colocada em contato com o catalisador usado. A Figura 52, apresenta os resultados obtidos, mostrando que os catalisadores podem ser reutilizados por pelo menos 6 ciclos, tendo perda de atividade de aproximadamente 40% até o último ciclo de reação.

**FIGURA 52-** Ciclos de uso para os catalisadores (a) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(co-precipitação), (b) 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (c) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (citrato precursor) no tempo de reação de 2 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Ao comparar o perfil de desativação dos catalisadores (Figura 52), nota-se que para todos há desativação gradual durante os ciclos de uso, sendo de 44% para o catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método de co-precipitação, 32% para o catalisador 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e de 35% para o catalisador 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método citrato precursor. Observa-se que os catalisadores sintetizados pelo método citrato precursor apresentam uma perda menor na atividade quando comparado ao método de co-precipitação. Com este fato, supõe-se que exista uma fraca interação do cátions Ca<sup>2+</sup> com o suporte, causando assim a sua lixiviação para o meio reacional. Estes resultados estão de acordo com trabalhos publicados, que constataram a lixiviação de Ca<sup>2+</sup> é proporcional ao tempo de reação (GRANADOS et al., 2009; ARZAMEDI et al., 2008; GRANADOS et al., 2007).

Segundo Kulkarni e Dalai (2006) as causas para a desativação dos catalisadores CaO podem ser justificadas geralmente por dois motivos: tanto pelo CO<sub>2</sub> ambiente e H<sub>2</sub>O que podem estar sendo adsorvidas nos sítios básicos do catalisador durante as sucessivas bateladas, quanto pela interação dos sítios básicos com a água presente nos reagentes. A segunda hipótese esta descartada para este trabalho, uma vez que todos os reagentes utilizados para os testes de reuso não continham água em sua composição.

Trabalho publicado por Kouzu e colaboradores (2008b) mostrou que o catalisador de CaO foi rapidamente desativado quando exposto a CO<sub>2</sub> atmosférico e H<sub>2</sub>O; os resultados mostraram que após a exposição do catalisador de CaO a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> por apenas 3 minutos houve uma redução expressiva na atividade catalítica. Granados et al. (2007) verificaram por meio de análise instrumental que poucos minutos foram suficientes para a quimissorção de CO<sub>2</sub> atmosférico e H<sub>2</sub>O na superfície do catalisador de CaO. A mesma desativação foi observada por Tanabe e Fuluda (1974) para reação retro-aldol de diacetonealcool, que é uma reação representativa de catalise básica.

Sendo assim, a lixiviação de CaO para o meio reacional está relacionada com a propriedade polar do etanol usado na reação, sendo justificado pelos trabalhos encontrados na literatura sobre sua dissolução na presença de água, esperando que a mesma reação possa ocorrer com o etanol.

Outro fato que justifica a diminuição da atividade entre as bateladas pode estar relacionado à perda de massa de catalisador durante cada troca de mistura reacional, com isso diminuindo a porcentagem de catalisador em relação à massa de reagente, uma vez que é usado uma quantidade pequena de catalisador por reação, sendo de 30 mg.

É também importante a avaliação da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviado, uma vez que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, estabeleceu no ano de 2008 que a concentração máxima permitida de  $\text{Ca}^{2+}$  no biodiesel puro (B100) deve ser de 5mg/kg e até o presente momento a normativa mantém o mesmo valor. Além disso, a formação de sabões de cálcio e a difícil purificação do produto final, têm sido apontados como principal obstáculo para a aplicação do catalisador de CaO para produção de biodiesel, devido a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  (KOUZU et. al., 2012).

A fim de avaliar a lixiviação de cálcio dos catalisadores para a mistura reacional, foram realizadas análises químicas por Espectrometria de Absorção Atômica visando determinar o teor de  $\text{Ca}^{2+}$  das soluções após cada ciclo de uso. A Tabela 13 apresenta a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução nos diferentes ciclos de uso mostrados na Figura 52.

**TABELA 13-** Determinação de  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviado para o meio reacional por Espectrometria de Absorção Atômica.

Ciclos de Uso	Concentração de $\text{Ca}^{2+}$ na solução ( $\text{mg mL}^{-1}$ )		
	50-CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *	50-CaO/CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50-CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	0,10	0,13	0,14
2	0,08	0,09	0,10
3	0,09	0,10	0,10
4	0,09	0,11	0,14
5	0,11	0,10	0,12
6	0,10	0,09	0,12

\*Ferrita sintetizada pelo método de co-precipitação.

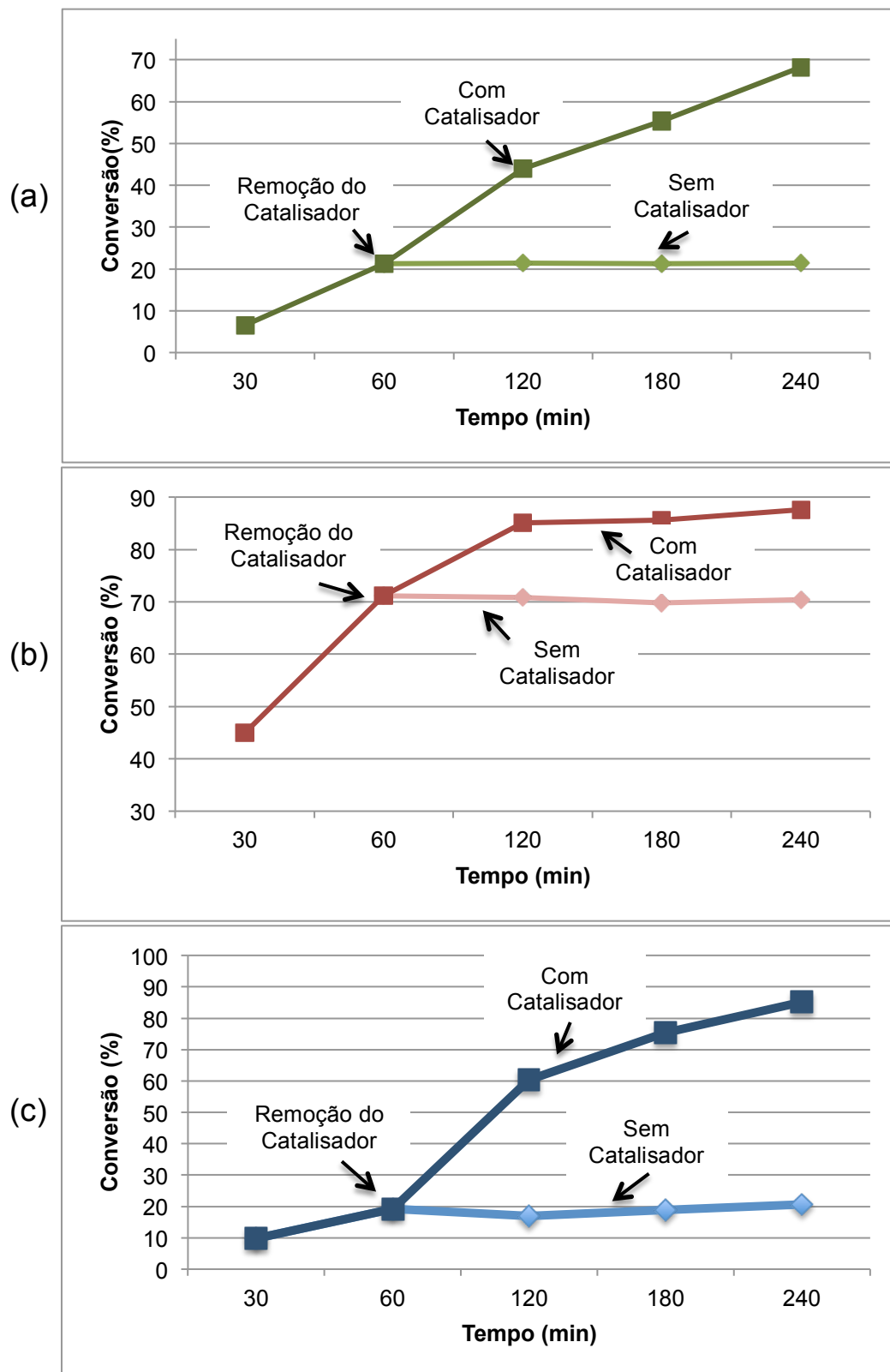
A Tabela 13 confirma a lixiviação de  $\text{Ca}^{2+}$  dos catalisadores para solução, como mostrado na Figura 52. É possível notar que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução foi aproximadamente similar em todos os ciclos de uso, não sendo alta o suficiente para reduzir a atividade catalítica durante os sucessivos ciclos de reação.

É importante ressaltar que a quantidade de  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviada dos catalisadores 50-CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados neste trabalho ainda deve ser minimizados a fim de produzir um catalisador adequado para a produção de biodiesel, segundo a regulamentação da ANP.

Uma vez que foram detectados íons  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviados dos catalisadores 50-CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para o meio reacional, é importante investigar se esses cátions formam espécies ativas em solução, capazes de catalisar a reação em fase homogênea. Os resultados desta investigação são apresentados na Figura 53.



**FIGURA 53-** Reação de transesterificação em função do tempo na presença do catalisador e após a remoção dos catalisadores (a) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(co-precipitação), (b) 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e (c) 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (citrato precursor) .



Fonte: Acervo pessoal.

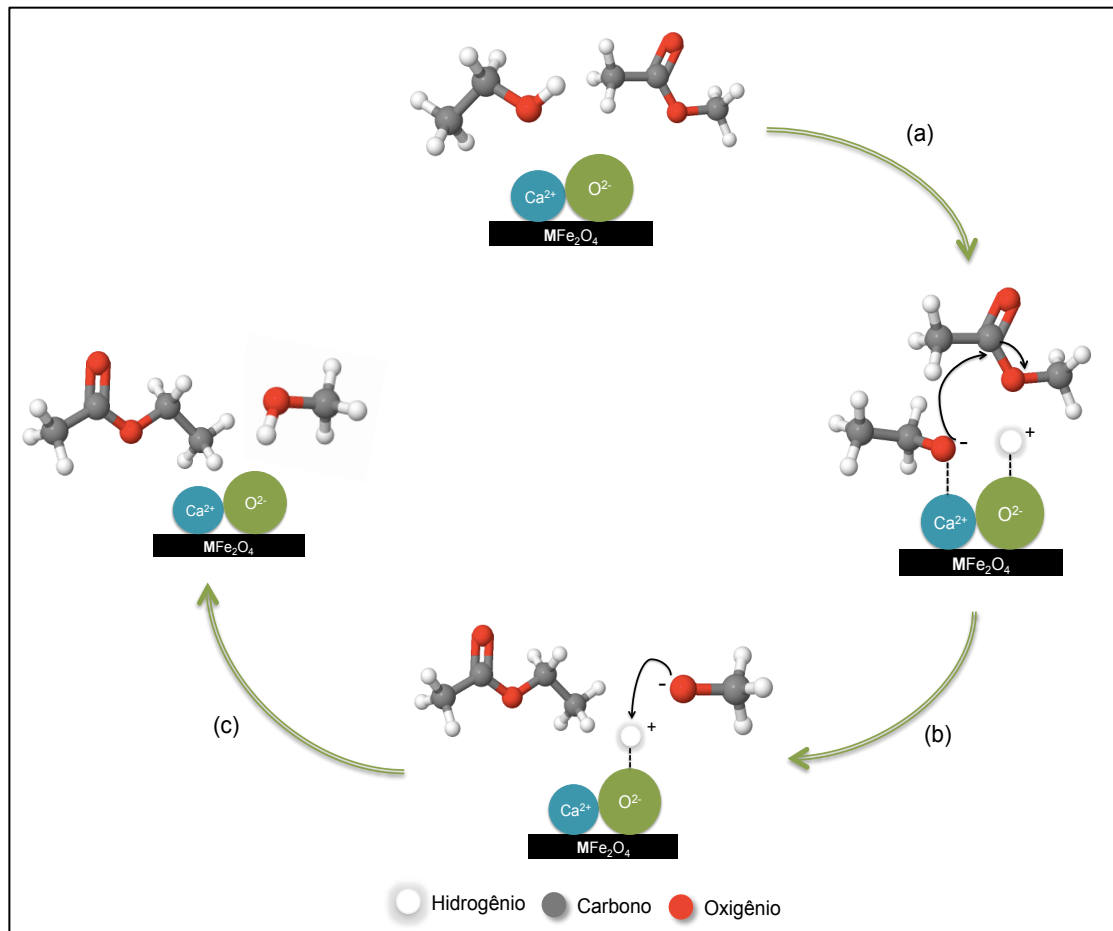
A determinação da contribuição homogênea foi feita de acordo com a metodologia proposta por Sheldon et al. (1998). O experimento consiste na remoção do catalisador do meio reacional, antes do término da reação, seguido do monitoramento da mistura. O catalisador foi removido da solução por centrifugação após 1h de reação e a solução remanescente permaneceu sob as mesmas condições de reação, tendo sua composição monitorada.

Nota-se na Figura 53, que com a remoção dos catalisadores, houve a interrupção da reação, pois a concentração de produtos permaneceu constante, mantendo inalterado o grau de conversão. Este fato ocorreu com todos os catalisadores investigados neste trabalho, mostrando que o processo catalítico é estritamente dependente do sólido, indicando que as reações ocorrem em fase heterogênea para os catalisadores 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método de o-precipitação e 50-CaO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e 50-CaO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizados pelo método citrato precursor.

Possivelmente, a reação heterogênea dos catalisadores de cálcio suportados em ferritas magnéticas apresentados neste trabalho, ocorreu através do mecanismo Eley-Rideal (FOGLER, 2009). A proposta do possível mecanismo de reação do catalisador utilizado no trabalho na reação de transesterificação entre o acetato de metila e o etanol é apresentado na Figura 54, como sugerido por Kouzu e colaboradores (2008).

Na primeira etapa da reação (Figura 54a) ocorre a adsorção do etanol no CaO suportado na ferrita e posterior ataque do ânion etóxido à carbonila do acetato de metila. Na segunda etapa (Figura 54b) ocorre a formação do acetato de etila e o ataque do ânion metóxido ao próton adsorvido no CaO, formando assim o metanol com conseqüente regeneração do catalisador (Figura 54c).

**FIGURA 54-** Esquema do mecanismo de transesterificação entre o acetato de metila e etanol em fase heterogênea na presença dos catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Fonte: Acervo pessoal.

## 6. CONCLUSÕES

As ferritas  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método citrato precursor não apresentaram propriedades magnéticas devido à formação de óxido de ferro na fase hematita, não sendo interessante sua aplicação como suporte para catalisadores de cálcio, uma vez que as ferritas foram escolhidas devido à sua propriedade e estabilidade magnética para a fácil separação do meio reacional.

Foi verificado que as ferritas  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método de co-precipitação e  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas pelo método citrato precursor e usadas como suporte têm como característica a fácil separação do meio reacional devido à sua boa propriedade magnética, além de proporcionarem boa dispersão da fase ativa (CaO), contribuindo com o aumento na conversão de ésteres.

A ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada pelo método de co-precipitação apresentou melhor saturação de magnetização quando comparada com as sintetizadas pelo método citrato precursor, sendo de aproximadamente 30 emu/g e apresentando características de material superparamagnético, indicando que este método de síntese contribui para a melhor formação da ferrita cúbica.

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

Catalisadores com teores de CaO abaixo de 30% não apresentaram densidade de sítios básicos suficientes para a conversão de ésteres na reação de transesterificação.

Os catalisadores contendo 50% de CaO apresentaram alta conversão nos testes realizados com acetato de metila e etanol como reagentes, sendo por isso escolhidos para serem posteriormente testados na transesterificação etílica do óleo de soja.

---

---

O composto CaO/ CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado pelo método citrato precursor apresentou atividade catalítica maior quando comparado com os demais avaliados. O bom desempenho catalítico pode ser atribuído ao menor tamanho de partícula, possibilitando a maior dispersão da fase ativa e à maior densidade de sítios ativos fortes.

Os resultados mostraram que apesar da menor conversão de ésteres na transesterificação do óleo de soja quando comparada com a reação modelo, este parâmetro pode ser melhorado alterando as variáveis de reação, uma vez que se espera o aumento na conversão quando se aumenta o tempo e a temperatura de reação e a razão etanol/óleo de soja.

Os testes de reuso dos catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizados pelos métodos de co-precipitação e citrato precursor, mostraram que é viável a sua reutilização por no mínimo 6 vezes, apresentando pequena desativação entre as bateladas. Embora ocorra a lixiviação de Ca<sup>2+</sup> para o meio reacional, esses cátions não são capazes de formar espécies ativas em meio homogêneo, confirmando que a reação ocorre em fase heterogênea.

Os catalisadores CaO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podem ser considerados promissores para catálise heterogênea, podendo substituir catalisadores homogêneos para reação de transesterificação tanto na transesterificação utilizando moléculas modelo, como na transesterificação etílica do óleo de soja, com a vantagem de serem facilmente removidos do meio reacional com a aplicação de um campo magnético.

---

---

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade deste trabalho propõe-se:

Investigação da estabilidade magnética da Ferrita de Níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) como suporte para catalisadores usados na reação de transesterificação, uma vez que alguns autores relatam sua boa estabilidade magnética quando comparada com as demais ferritas.

A síntese de ferritas mistas afim de aumentar a estabilidade magnética das ferritas após a impregnação e calcinação dos catalisadores.

Uso intermediários de  $\text{CaO}$  suportados nos catalisadores com o objetivo de diminuir a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  lixiviado para o meio reacional.

Avaliação catalítica de outras fases ativas, na a reação de transesterificação, suportadas em ferritas magnéticas.

---

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alba-Rubio A, Santamaría-González J, Mérida-Robles JM, Moreno-Tost R, Martín-Alonso D, Jiménez-López A, et al. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts, **Catalysis Today**, 149, 281–7, 2010.

Ali, K.; Iqbal, A.; Ahmad, R. M.; Jamil, Y.; Khan, S.A.; Amin, N.; Iqbal, M.A.; Jafri, M.Z.M. Structural Characterization Of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites And Synthesis By An Economical Method. **Science.Int.**, 23, 21-25, 2011.

Andrade, J. M. Ferritas De Cobre E Zinco Do Tipo Espinélio Sintetizadas Pelos Métodos: Hidrotermal Assistido Por Micro-Ondas, Precursores Poliméricos, Reação No Estado Sólido E Decomposição Térmica. **Dissertação De Mestrado**. Universidade Federal Da Paraíba. 2012.

Anp. Disponível Em:  
[Http://Www.Anp.Gov.Br/?Pg=60467&M=&T1=&T2=&T3=&T4=&Ar=&Ps=&Cachebust=1414434642041](http://www.anp.gov.br/?Pg=60467&M=&T1=&T2=&T3=&T4=&Ar=&Ps=&Cachebust=1414434642041). Acesso: Out/2014 A.

Anp. Disponível Em:  
[Http://Www.Anp.Gov.Br/?Pg=72237&M=&T1=&T2=&T3=&T4=&Ar=&Ps=&Cahebust=1414526740399](http://www.anp.gov.br/?Pg=72237&M=&T1=&T2=&T3=&T4=&Ar=&Ps=&Cahebust=1414526740399). Acesso: Out/2014 B.

Arana, M., Galván, V., Jacobo, S. E., & Bercoff, P. G. Cation Distribution And Magnetic Properties Of Limnzn Ferrites. **Journal Of Alloys And Compounds**, 568, 5–10. 2013.

Arzamendi, G.; Arguinarena, E.; Campo, I.; Zabala, S.; Gandia, L.M. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, 133–135, 305–313, 2008.

Bambase, M.E.; Nakamura, N.; Tanaka, J. & Matsumura M. Kinetics of hydroxide- catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the

---

- production of fuel-grade methyl esters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 82, 3, 273-280, 2007.
- Barbosa, J. P. Síntese da CTA-MCM-41 a partir de trissilicato de sódio e avaliação na transesterificação de ésteres. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. Biodiesel Catalysis. Biodiesel Science And Technology: From Soil To Oil. **Boca Raton: Woodhead Publishing Limited**, 2010. 8, 322-385, 2010 c.
- Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. Feedstocks For Biodiesel Production. Biodiesel Science And Technology: From Soil To Oil. **Boca Raton: Woodhead Publishing Limited**, 5, 130-225, 2010 a.
- Bart, J. C. J.; Palmeri, N.; Cavallaro, S. Transesterification Processes For Biodiesel Production From Oils And Fats. Biodiesel Science And Technology: From Soil To Oil. **Boca Raton: Woodhead Publishing Limited**, 7, 285-321, 2010b.
- Bassalo. J. M. F. Crônica Da Física Do Estado Sólido: Magnetismo. **Revista Brasileira Do Ensino De Física**, 16, 25-30, 1994.
- Baubet, C.; Tailhades, P.; Bonningue, C.; Rousset, A.; Simsa, Z. Influence Of Tetragonal Distortion On Magnetic And Magneto-Optical Properties Of Copper Ferrite Films. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, 61, 863-867, 2000.
- Bazargan, A.; Kostic, M.D.; Stamenkovic, O.S.; Veljkovic, V.B., McKay, G. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, **Fuel**, 2015.
- Berbenni, V.; Milanese, C.; Bruni, G.; Marini, A.; Pallecchi, I. Synthesis and magnetic properties of  $ZnFe_2O_4$  obtained by mechanochemically assisted low- temperature annealing of mixtures of Zn and Fe oxalates. **Thermochimica. Acta**, 447, 184–189, 2006.
-



- Bezerra, D. C.; Fernandes, P.C.; Silva, T.R.G. Síntese de Ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV dos Pós e dos Compósitos. *Polímeros*, 20, 389-394, 2010.
- Bezerra, M.J.O.S. Síntese e Caracterização da ferrita de MnZn obtida pelo método dos citratos precursores. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 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.
- Braga, T.P.; Sales, B. M. C.; Pinheiro, A. N.; Herrera, W.T.; Baggio-Saitovitch, E.; Valentini, A; Catalytic properties of cobalt and nickel ferrites dispersed in mesoporous silicon oxide for ethylbenzene dehydrogenation with  $\text{CO}_2$ , **Catalysis Science and Technology**, 1, 1383–1392, 2011.
- Caffarena, V.R.; Ogasawara, T.; Capitaneo, J.L.; Pinho, M.S.  $\text{Co}_2\text{Z}$  Hexaferrite obtained by the citrate precursor method in an inert atmosphere. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, pp. 374 – 379, 2008.
- Camilo, R. L. Síntese E Caracterização De Nanopartículas Magnéticas De Ferrita De Cobalto Recobertas Por 3-Aminopropiltrióxissilano Para Uso Como Material Híbrido Em Nanotecnologia. **Tese de doutorado** (Doutorado Em Materiais) – Curso De Pós-Graduação Em Materiais, Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares Da Universidade De São Paulo, São Paulo, 2006.
- Cardoso, L. H. G. Nanopartículas Magnéticas De Ferritas Mistas De Cobalto E Zinco. 2011. **Tese De Doutorado**. Instituto Militar De Engenharia.
- Castro, C. S. Óxidos Mistos de Magnésio e Alumínio Contendo Lítio e Cálcio como Catalisadores para Transesterificação Etilica. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
-

- Castro, C. S., Garcia, L. C. F., & Assaf, J. M. The Enhanced Activity Of Ca/Mgal Mixed Oxide For Transesterification. **Fuel Processing Technology**, 125, 73–78, 2014.
- Cedeño-Mattei, Y.; Perales-Pérez, O.; Tomar, M. S.; Román, F.; Optimization of Magnetic Properties in Cobalt Ferrite Nanocrystals, ENS'07 Paris, France, 3-4 December 2007.
- Chiang, Y. M.; Birnie, D. P.; Kingery, W. D.; Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley e Sons, New York, EUA , p. 522, 1997.
- Chien, C. L.; Hadjipanayis, G. C.; Prinz, G. A. Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials. **NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics**, 259, 477, 1991.
- Cho YB, Seo G. High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol. **Bioresource Technology**, 101:8515–9, 2010.
- Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R.; Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, **Nature**, 461, 246-249, 2009.
- Ciola, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- Cordeiro, C. S., Rosa, F., Wypych, F., & Ramos, P. Catalisadores Heterogêneos Para A Produção De Monoésteres Graxos (Biodiesel), 34, 477–486, 2011
- Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchilles, A.V.; Koermer, G. Zeolite Effects on the Cracking of Long Chain Alkyl Aromatics. **Journal of Catalysis**, 145, 181-186, 1994.
- Cullity B. D. E, Graham C. D.; Introduction To Magnetic Materials. 2<sup>nd</sup> Edition. Wiley, New Jersey, 550p., 978-0-471-47741-9,2009.
-

- Demirbas A., Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, 49, 125-130, 2008.
- Demirbas, A. Political, Economic And Environmental Impacts Of Biofuels: A **Review. Applied Energy**, 86, S108–S117. 2009.
- Deng, H.; Chen, H.; Li, H. Synthesis of crystal  $MFe_2O_4$  (M = Mg, Cu, Ni) microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, 101,509–513, 2007.
- Desari, M.; Prasad, S.; Venkataramani, N. Et Al. Cubic Phase Stabilization In Sputter Deposited Nanocrystalline Copper Ferrite Thin Films With Large Magnetization. Magnetics Conference, 2002. Intermag Europe 2002.
- Droguett, S. Elementos De Catalise Heterogênea. Washington, D.C.: Oea., 1983.
- Encimar JM, González JF, Pardal A, Martínez G. Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*, 91, 1530–6, 2010.
- Engin, A.; Haluk, H.; Gurkan, K. Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins. **Green Chemistry**, 5, 460-466, 2003.
- Fan, D.; Chen, S. P.; Chen, L. –Q., Voorhees, P. W.; Phase-field simulation of 2-D Ostwald ripening in the high volume fraction regime, **Acta Mater**, 50, 1895, 2002.
- Feng Shi, M. K. Tse, Man Kin Tse, Marga-Matina Pohl, Angelika Brückner , Shengmao Zhang And Matthias Beller . Tuning Catalytic Activity Between Homogeneous And Heterogeneous Catalysis: Improved Activity And Selectivity Of Free Nano- $Fe_2O_3$  In Selective Oxidations. **Angewandte Chemie-International Edition**, V46, 8866- 8868, 2007.
- Feng, Y.; He, B.; Cao, Y.; Li, J.; Liu, M.; Yan, F.; Liang,X. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource**
-

- Technology**, 101,1518-1521, 2010.
- Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R. **Catálise Heterogénea**, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- Fogler, H.S. **Elementos de Engenharia de Reações Químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 853 p., 2012.
- Garcia, L. C. F. Transesterificação Catalisada Por CaO Suportado Em Óxido Misto MgAl Obtido De Hidrotalcita. **Trabalho De Conclusão De Curso**. Universidade Federal De São Carlos. 2013.
- Gerpen, J. V.; Knothe, G. Biodiesel Production. In: Knothe, G.; Van Gerpen, J.; Krahl, J. The Biodiesel Handbook. Champaign – Illinois: **Aocs Press**, 2005. Cap. 4, P. 34-49.
- Goldman, A., Modern Ferrite Technology, Springer; 2a Ed. (2005)
- Gomes, Dks. Ferritas De Cobalto Dopadas Com Níquel : Síntese, Caracterização E Propriedades Magnéticas. 2010. **Tese De Doutorado**. Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte.
- Granados, M.L.; Alonso, D.M.; Sádaba, I.; Mariscal, R.; Ocón,P. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis B: Environmental** 89, 265–272, 2009.
- Granados, M.L.; Poves, M.D. Z.; Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Galisteo, F.C.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 73 317–326, 2007.
- Grigorova, M.; Blythe, H. J.; Blaskov, V.; Rusanov, V.; Petkov, V.; Masheva, V.; Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders; **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 183, 163–172, 1998.
-

- Gryglewicz, S. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts, 70, 1999.
- Hench, L. L., J. K. West. Principles Of Electronic Ceramics. Wiley, 1990.
- Hendricks, C. R.; Samarakoon, V. W. R.; Sullivan, D. Effect of the iron content on the permeability and power loss characteristics of  $\text{Li}_{0.35}\text{Cd}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$  and  $\text{Li}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{2.35}\text{O}_4$ . **Amer. Ceram. Soc. Bull.** 70, 817, 1991.
- Hu, P.; Yang, H.; Pan, D.; Wang, H.; Tian, J.; Zhang, S.; Wang, X.; Volinsky, A. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn–Zn ferrite powders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 322, 173–177, 2010.
- Huixia, F., Baiyi, C., Deyi, Z., Jianqiang, Z., & Lin, T. Preparation And Characterization Of The Cobalt Ferrite Nano-Particles By Reverse Coprecipitation. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, 356, 68–72. 2014.
- Iizuka, T.; Hattori, H.; Ohno, Y.; Sohma, J. Basic Sites And Reducing Sites Of Calcium Oxide And Their Catalytic Activities, 130–139, 1971
- Jacinto, M. J. Desenvolvimento De Catalisadores Magneticamente Recuperáveis Para Reações De Hidrogenação Em Fase Líquida. **Tese De Doutorado**. Universidade De São Paulo. 2010.
- Jovanovic, S.; Spreitzer, M.; Otonicar, M.; Jeon, J.; Suvorov, D. Ph Control Of Magnetic Properties In Precipitation-Hydrothermal-Derived  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . **Journal of Alloys And Compounds**, 589, 271–277, 2014.
- Kato, Y. Takei, T. Characteristics Of Metallic Oxide Magnetic. **Journal of the Institute Electronic Engineering of Japan**, 53, 408-412, 1933.
- Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, 99 (9), 3439 –3443, 2008.
-

- Khedr, M.H. And Farghali,A.A. Physicochemical Properties Of Nanocrystallite Copper Ferrite Prepared By A Novel Self Flash Combustion Of Acetate Precursors. **Journal Materials Science Technol.**, 21, 2005
- Klofutar, B.; Golob, J.; Likozar, B.; Klofutar, C.; Zagar, E. & Poljansek, I. The transesterification of rapeseed and waste sunflower oils: Mass-transfer and kinetics in a laboratory batch reactor and in an industrial-scale reactor/separator setup. **Bioresource Technology**, 101, 10, 3333-3344, 2010.
- Kneller, E.F.; Hawing, R. The Exchange-Spring Magnet: New Material For Permagnet Magnets, **IEEE Transactions On Magnetics**, Vol. 27, P. 3588-3600, 1991.
- Knothe, G.; Krähl, J.; GERPEN, J.V.; RAMOS, L.P .Manual de Biodiesel, Ed. **Edgard Blücher**, 2007.
- Köferstein, R; Walther, T., Hesse, D.; Ebbinghaus, S. G. Crystallite-Growth, Phase Transition, Magnetic Properties, And Sintering Behaviour Of Nano-CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Powders Prepared By A Combustion-Like Process. **Journal Of Solid State Chemistry**, 213,57–64, 2014.
- Kooti , M.; Afshari, M. Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes. **Scientia Iranica**, 19, 1991-1995, 2012.
- Kouzu, M., & Hidaka, J. Transesterification Of Vegetable Oil Into Biodiesel Catalyzed By Cao: A Review. **Fuel**, 93, 1–12. 2012.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., & Hidaka, J. Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst For Transesterification Of Soybean Oil And Its Application To Biodiesel Production. **Fuel**, 87, 2798–2806, 2008.
- Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, Yamanaka S, Hidaka J. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, 334, 357–65, 2008(b).
-

- Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., & Tsunomori, M. Heterogeneous Catalysis Of Calcium Oxide Used For Transesterification Of Soybean Oil With Refluxing Methanol. **Applied Catalysis A: General**, 355, 94–99. 2009.
- Kulkarni MG, Dalai AK. Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review. **Ind Eng Chem Res**, 45:2901–13, 2006.
- Kuruva, P.; Matteppanavar, S.; Srinath, S.; Thomas, T. Size Control and Magnetic Property Trends in Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized Using an Aqueous Chemical Route. **IEEE Transactions On Magnetics**, 50, 2014.
- Kuznetsov, M.V.; Morozov, Y.G.; Belousova, O.V. Synthesis of Copper Ferrite Nanoparticles. **Inorganic Materials**, 49, 606–615, 2013.
- Lam, M. K.; Lee, K.T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, Heterogeneous And Enzymatic Catalysis For Transesterification Of High Free Fatty Acid Oil(Waste Cooking Oil) To Biodiesel: A Review. **Biotechnology Advances**, 28, 500-518, 2010.
- Lee, P.Y.; Suematsu, H.; Nakayama, T.; Jiang, W.; K. Niihara. K. Synthesis of  $ZnFe_2O_4$  nanosized powders from pulsed metallic zinc and iron wire discharge in oxygen. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 10,1016, 2006.
- Leonel, L.V. Síntese E Caracterização De Compósitos Titanato De Bário-Ferrita De Cobalto Preparados A Partir De Método Sol-Gel. **Tese De Doutorado**. Universidade Federal De Minas Gerais. 2010.
- Liu, H.; Lu, G.; Hu, H. Synthesis, characterization and catalytic performance of titanium silicalite-1 prepared in the presence of nonionic surfactants. **Materials Chemistry and Physics**, 100, 162-167, 2006.
- Liu, Y.; Sellmyer, D.J.; Shindo, D. Handbook Of Advanced Magnetic Materials, **Springer**, 1, 2005.
-

- Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S. and Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, 87 (2), 216-221, 2008a.
- Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S. and He, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, Volume 87 (7), 1076-1082, 2008b
- Lu, H.C.; Chang, J.E.; Vong, W.W.; Chen, H.T.; Chen, Y.L. Porous Ferrite Synthesis And Catalytic Effect On Benzene Degradationint. **J. Phys. Sci.**,855–865, 2011.
- Ma, F. and Hanna, M. A. Biodiesel Production : A Review 1, 70, 1–15,1999.
- Martins, L.; Aplicação de peneiras moleculares contendo cátions orgânicos em catálise básica. **Tese de doutorado** (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- Masrour, R.; Mounkachi, O.; El Moussaoui H.; Hamedoun, M.; Benyoussef, A.; Hlil, E.K.; Ben Ali, M.; El Maalam, K. Physical Proprieties of Ferrites Nanoparticles. **J Supercond Nov Magn**, 26, 3443–3447, 2013.
- Mohamed, R.M.; Rashad, M.M.; Haraz , F.A.; Sigmund, W. Structure And Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt Ferrite Powders Synthesized Using Organic Acid Precursor Method, **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials** ,322 ,2058–2064, 2010.
- Montemayor, S. M.; García-Cerda, L. A.; Torres-Lubián, J. R. Preparation and characterization of cobalt ferrite by the polymerized complex method, **Materials Letters**, 59, 1056–1060, 2005.
- Morais, P. C.; Garg, V. K.; Oliveira, A. C.; Silva, L. P.; Azevedo, R. B.; Silva, A. M. L.; Lima, E. C. D.; Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 225, 37-40, 2001.
-



- Morita, A.; Okamoto, A. Ferrites: Proceedings of the International Conference, 313 – 316, 1980.
- Mozaffari, M., Amighian, J., & Darsheshdar, E. Magnetic And Structural Studies Of Nickel-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles, Synthesized By The Sol–Gel Method. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, 350, 19–22. 2014.
- Mund, H.S.; Tiwari, S.; Sahariya, J.; Itou, M.; Sakurai, Y. And Ahuja, B. L. Investigation Of Orbital Magnetization In Inverse Spinel Cobalt Ferrite Using Magnetic Compton Scattering. **Journal Of Applied Physics**, 110, 073914, 2011.
- Nair, P., Singh, B., Upadhyay, S. N., & Sharma, Y. C. Synthesis Of Biodiesel From Low Ffa Waste Frying Oil Using Calcium Oxide Derived From Mereterix Mereterix As A Heterogeneous Catalyst. **Journal Of Cleaner Production**, 29-30, 82–90. 2012.
- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., & Sakugawa, H. Transesterification Of Soybean Oil Using Combusted Oyster Shell Waste As A Catalyst. **Bioresource Technology**, 100, 1510–3, 2009.
- Nedkov, I.; Vandenberghe, R. E.; Marinova, T. Et Al. Magnetic Structure And Collective Jahn–Teller Distortions In Nanostructured Particles Of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ . **Applied Surface Science**, 253, 5, 2589-2596, 2006.
- O’handley, R. C. Modern Magnetic Materials: Principles And Applications. Wiley, 768p, 1999.
- Okuhara, T. Water-Tolerant Solid Acid Catalysts. **Chemical Reviews**, 102, 3641–3666, 2002.
- Othmer, K. Magnetic Materials. Enciclopedia Of Chemical Technology. London: John Wiley & Sons, Inc., Interscience, 1983. V. 12 P., 737-771.
- PARENTE, J. E. S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. 2003.
-

- Peddis, D.; Orrù, F.; Ardu, A.; Cannas, C.; Musinu, A.; Piccaluga, G. Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: influence of molecular coating. *Chemistry of Materials*, 24, 1062-1071, 2012.
- Peterson, G. R., & Scarrah, W. P. Rapeseed Oil Transesterification By Heterogeneous Catalysis. **Journal Of The American Oil Chemists Society**, 61, 1593–1597, 1984.
- Poljanšek, I. and Likozar, B. Influence of Mass Transfer and Kinetics on Biodiesel Production Process, *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications* , 19, 433-458, 2011.
- Portal Do Biodiesel. Disponível Em:  
[Http://Www.Biodieselbr.Com/Noticias/Usinas/Producao/Producao-Brasileira-Biodiesel-Recorde-2013-200214.Htm](http://Www.Biodieselbr.Com/Noticias/Usinas/Producao/Producao-Brasileira-Biodiesel-Recorde-2013-200214.Htm). Acesso: Out/2014b
- Portal Do Biodiesel. Disponível Em:  
[Http://Www.Biodieselbr.Com/Biodiesel/Brasil/Biodiesel-Brasil.Htm](http://Www.Biodieselbr.Com/Biodiesel/Brasil/Biodiesel-Brasil.Htm). Acesso: Out/2014a.
- Rabanal, M.E.; Várez, A.; Levenfeld, B.; Torralba, J.M. Magnetic Properties Of Mg-Ferrite After Milling Process. **Journal of Materials Processing Technology**, 143–144, 470–474, 2003.
- Ramos, L. P.; Domingos, A.K.; Kucek, K.T.; Wilhelm,H.M. Biodiesel: Um Projeto De Sustentabilidade Econômica E Sócio-Ambiental Para O Brasil. **Revista Biotecnologia & Desenvolvimento**, 31, 2003.
- Ramos, M.J.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Romero,R.; Pérez, A. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies, **Applied Catalysis A: General**, 346, 79-85, 2008.
- Rashad, M.M.; Mohamed, R.M.; Ibrahim, M.A.; Ismail, L.F.M.; Abdel-Aal, E.A. Magnetic And Catalytic Properties Of Cubic Copper Ferrite Nanopowders Synthesized From Secondary Resources. **Adv. Powder Technol.** 23, 315–323, 2012.
-

- Rashad, M.M.; Mohamed, R.M.; Ibrahim, M.A.; Ismail, L.F.M.; Abdel-Aal, E.A. Magnetic and catalytic properties of cubic copper ferrite nanopowders synthesized from secondary resources. **Advanced Powder Technology**, 23, 315–323, 2012.
- Refaat, A. A. Biodiesel Production Using Solid Metal Oxide Catalysts. **International Journal Of Environmental Science & Technology**, 8(1), 203–221, 2011.
- Refaat, A. A. Different Techniques For The Production Of Biodiesel From Waste Vegetable Oil. **International Journal Of Environmental Science & Technology**, 7(1), 183–213, 2009.
- Romero, R.; Martínez, S.L.; Natividad, R. Biodiesel Production by using Heterogeneous Catalysts, **Alternative Fuel**, 3-20, 2011.
- Sajjia, M.; Oubaha, M.; Hasanuzzaman, M.; Olabi, A.G. Developments of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol–gel process. **Ceramics International** 40, 1147–1154, 2014.
- Sakai, T.; Kawashima, A. and Koshikawa, T. Economic assessment of batch biodiesel production processes using homogeneous and heterogeneous alkali catalysts. **Bioresource Technology**, 100 (13), 3268-3276 , 2009.
- Shahid, E. M., & Jamal, Y. Production Of Biodiesel: A Technical Review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, 15(9), 4732–4745. 2011.
- Shaikh, I. R. Review Article Organocatalysis : Key Trends In Green Synthetic Chemistry , Challenges , Scope Towards Heterogenization and Importance from Research and Industrial Point Of View, 2014.
- Sheldon, R. A.; Wallau, M.; Arends, I. W. C. E.; Schuchardt, U.; Heterogeneous Catalysts for Liquid-Phase Oxidations: Philosophers' Stones or Trojan Horses, **Accounts of Chemical Research**, 31, 485-493, 1998.
-

- Silva, C.C.C.M.; Ribeiro, N.F.P.R.; Souza, M.M.V.M.; Aranda, D.A.G. Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, **Fuel Processing Technology**, 91, 205-210, 2010.
- Sugimoto, M. The Past, Present, And Future Of Ferrites. **Journal Of The American Ceramic Society**, 82, 2, 269-280, 1999.
- Suh, J.J.; Han, Y. H.; Shin, M. S.; Song, B. M. Effect of Oxidation Degree on Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite. **IEEE Transactions On Magnetism**, 35, 1999.
- Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, 126, 273-279, 2003.
- Szabó, Z.; Kalló, D. Contact Catalysis. **New York: Elsevier Scientific Publishing**. 1976
- Tanabe T, Fuluda Y. Basic properties of alkaline earth metal oxides and their catalytic activity in the decomposition of diacetone alcohol. **React Kinet Catalysis Letter**, 1, 21-4, 1974.
- Taufiq-Yap, Y.H.; Lee, H.V.; Hussein, M. Z.; Yunus, R. Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, 35, 827-834, 2011.
- Taufiq-Yap, Y.H.; Lee, H.V.; Yunus, R.; Juan, J.C.; Transesterification of non-edible Jatropha curcas oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. **Chemical Engineering Journal**, 178, 342-347, 2011.
- Taylor, S. M. O. ; Sale, F. R. In Third Euro- Ceramics, Spain, 431, 1993.
- Teja, A. S., & Koh, P. (2009). Synthesis, Properties, And Applications Of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Progress In Crystal Growth And Characterization Of Materials**, 55(1-2), 22-45, 2009
-

- Thapa, D.; Kulkarni, N.; Mishra, S.N.; Paulose, P. L. And Ayyub, P. Enhanced Magnetization In Cubic Ferrimagnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Synthesized From A Citrate Precursor: The Role Of  $\text{Fe}^{2+}$ . **J. Phys. D: Appl. Phys.** 43 2010.
- Traistaru, G.A.; Covaliu, C.I.; Gallios, G.P.; Cursaru, D.L.; Jitaru, I. Removal Of Nitrate From Water By Two Types Of Sorbents Characterization And Sorption Studies. **Rev. Chim.** 63, 268–271, 2012.
- Ullah, F.; Dong, L.; Bano, A.; Peng, Q.; Huang, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production, **Journal of the Energy Institute**, 1-11, 2015.
- Urasaki, K.; Takagi, S.; Mukoyama, T.; Christopher, J.; Urasaki, K.; Kato, S.; Yamasaki, A.; Kojima, T.; Satokawa, S. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. **Applied Catalysis A: General**, 411–412, 44–50, 2012.
- Valenzuela, R. Magnetic Ceramics. Cambridge: Cambridge University Press 1994.
- Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu VI. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Catalysis Today** ,167, 64–70, 2011.
- Vicente, G.; Marchtinez, M. & Aracil, J. Kinetics of Brassica carinata oil methanolysis. **Energy & Fuels**, 20, 4, 0887-0624, 2006
- Vicente, G.; Marchtinez, M.; Aracil, J. & Esteban, A. Kinetics of sunflower oil methanolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 44, 15 0888-5885, 2005.
- Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst. **Bioresource Technology**, 101, 3765–7, 2010.
-

- Voskanyan, R.A.; Levitin, R.Z.; Shchurov, V.A. Magnetic Properties Of A Hematite Single Crystal In Fields Up To 140 Koe. **Soviet Physics Jetp**, 26, 2, 1968.
- Vujicic D, Comic D, Zarubica A, Micic R, Boskovic G. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, 89, 2054–61, 2010.
- Wang, Q.; Rong, N.; Fan, H.; Meng, Y.; Fang, M.; Cheng, L.; Cen, K. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO<sub>2</sub> sorbent. **International journal of hydrogen energy**, 39,5781-5792, 2014.
- Wen Z, Yu X, Tu S, Yan J, Dahlquist E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalyst, **Applied Energy**, 87, 743–8, 2010.
- Wen L, Wang Y, Lu D, Hu S, Han H. Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. **Fuel**, 89, 2267–71, 2010.
- Woo, S.W.; Kang, Y.; Kang, K.S.; Kim, C.H.; Kim, C.S. Park, C.S. A Study Of Methane Partial Oxidation Characteristics On CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **Korean Chem. Eng. Res.** 46,1113–1118,2008.
- Yadav, G.D.; Nair, J.J. Novelties of eclectically engineered sulfated zirconia and carbon molecular sieve catalysts in cyclisation of citronellal to isopulegol. **Chemical Communications**, 21, 2369-2370, 1998.
- Yang, H.; Yan, J.; Lu, Z.; Cheng, X.; Tang, Y. Photocatalytic Activity Evaluation Of Tetragonal CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles For The H<sub>2</sub> Evolution Under Visible Light Irradiation. **Journal Alloys Compd.** 476,715–719, 2009.
- Yoosuk B, Udomsap P, Puttasawat B, Krasae P. Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production
-

---

process: the effects of water on properties and activity. **Chemical Engineering Journal**, 162:135–41, 2010.

Zambrano, E. R. C. Estudio Comparativo De Algunas Ferritas Obtenidas Por El Método Citrato. **Tese De Doutorado**. Universidad Nacional De Colombia, 2011.

Zhang, R.; Miao, C.; Shen, Z.; Wang, S.; Xia, C. and Sun, W. Magnetic Nanoparticles of Ferrite Complex Oxides: A Cheap, Efficient, Recyclable Catalyst for Building the C-N Bond under Ligand-Free Conditions. **ChemCatChem**, 4, 824 – 830, 2012.

Zullaikah, S.; Lai, C.C; Vali, S.R.; Ju, Y.H. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. **Bioresour Technol.**, 96, 1889, 2005.

---