UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MATHEUS ARRAIS GONÇALVES

Belém
2021

MATHEUS ARRAIS GONÇALVES

SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO EM FERRITA COM ÓXIDO METÁLICO SUPORTADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará, como requisito à obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição

Belém
2021

MATHEUS ARRAIS GONÇALVES

SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO EM FERRITA COM ÓXIDO METÁLICO SUPORTADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará, como requisito à obtenção do título de mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

DATA DA AVALIAÇÃO: 23 / 07 / 2021

CONCEITO: APROVADO.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição
(PPGQ–ICEN/UFPA – Orientador)

Prof. Dr. José Roberto Zamian
(PPGQ–ICEN/UFPA – Membro)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
(PPGQ–ICEN/UFPA – Membro)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G635s Gonçalves, Matheus Arrais.
SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADOR BIFUNCIONAL BASEADO EM FERRITA COM ÓXIDO METÁLICO SUPORTADO / Matheus Arrais Gonçalves. — 2021.
104 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Programa de Pós-Graduação em Química, Belém, 2021.

1. Biodiesel. 2. Catálise . 3. Materiais magnéticos. I. Título.

CDD 546

RESUMO

Neste estudo, o catalisador sólido ácido magnético $MoO_3/SrFe_2O_4$, composto por óxido de molibdênio (MoO_3) suportado em ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$), foi sintetizado e aplicado na transesterificação de óleo residual de fritura. O catalisador foi caracterizado por método de titulação ácido-base, a fim de determinar acidez superficial, análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS) e magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Um delineamento composto central de face centrada 2^4 (FCCD) e um modelo matemático foi desenvolvido, a fim de descrever o comportamento do teor de éster em função das variáveis independentes temperatura, razão molar álcool:óleo, dosagem de catalisador e tempo reacional. O modelo matemático (R^2=0,9900) foi validado e demonstrou erro relativo inferior a 5% entre os valores experimentais e os preditos. Utilizando os métodos de regressão linear e metodologia de superfície de resposta (MSR) foram otimizadas as condições da reação de síntese de biodiesel e obteve-se 95,4% de conversão em ésteres a partir do emprego da temperatura reacional de 164 °C, razão molar álcool:óleo de 40:1, dosagem de catalisador de 10% e tempo reacional de 4 h. Além disso, o catalisador apresentou atividade catalítica e magnética após oito ciclos reacionais, o que indica seu bom prospecto de desenvolvimento e aplicação como catalisador bifuncional.

Palavras-chave: Biodiesel, catalisador sólido magnético, transesterificação, óleo residual de fritura.

ABSTRACT

In this study, a solid magnetic acid catalyst $MoO_3/SrFe_2O_4$, composed of molybdenum oxide (MoO_3) supported on strontium ferrite ($SrFe_2O_4$), was synthesized and applied in the transesterification of waste cooking oil (WCO). The catalyst was characterized by acid-base titration method in order to determine Surface acidity, Thermogravimetric analysis (TG/DTG), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), Energy dispersion X-ray spectroscopy (EDS) and Vibrating sample magnetometry (VSM) techniques. A central composite design of centered face 2^4 (FCCD) and a mathematical model was developed in order to describe the behavior of the ester content as a function of the independent variables temperature, alcohol:oil molar ratio, catalyst dosage and time reaction. The mathematical model (R^2=0.9900) was validated and showed a relative error below 5% between the experimental and predicted values. Using linear regression methods and response surface methodology (RSM) the conditions of biodiesel synthesis reaction were optimized and 95.4% conversion into esters was obtained from the use of the reaction temperature of 164 °C, alcohol:oil molar ratio of 40:1, catalyst dosage of 10% and reaction time of 4 h . The catalyst showed high reusability, since it was possible to use it in 8 reaction cycles which it is an indication of its good prospectus for development and application as bifunctional catalyst.

Keywords: Biodiesel, magnetic solid catalyst, transesterification, waste cooking oil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo, que sempre me acompanha, protege e que me dá forças para que eu possa correr atrás dos meus objetivos. Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem e proporcionarem as melhores condições para que eu possa estudar.

Gostaria de agradecer também a todos os membros do LAPAC, em especial ao professor Rogério Pereira Lima por ter conseguido a realização da análise de DRX, bem como os membros do LCO e do LOA que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho. Além disso, eu gostaria de agradecer a professora Patrícia da Luz por ter possibilitado a realização das análises de MEV e EDS junto ao IFPA, e ao professor Alexandre Da Cas Viegas por ter possibilitado a realização do VSM no laboratório de Magnetismo da UFRGS. Ao professor Leyvison Rafael pela orientação, paciência, disponibilidade, confiança e pelo apoio, bem como à CAPES pelo suporte financeiro dado para a realização deste trabalho.

“Education is our passport to the future, for tomorrow belongs to the people who prepare for it today.”

(Malcom X)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil. 19

Figura 2 – Perfil nacional de Matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil. 23

Figura 3 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel. 24

Figura 4 – Fluxograma para o processo para síntese de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.. 26

Figura 5 – Reações de transesterificação catalisadas por catalisador homogêneo alcalino. ... 27

Figura 6 – Reações de transesterificação catalisadas por catalisador homogêneo ácido. 28

Figura 7 – Reações de esterificação e transesterificação catalisadas por catalisador heterogêneo ácido. 30

Figura 8 – Imagens da estrutura hexagonal do MoO_3 em (a), (b) e (c) com diferentes resoluções; (d) imagem da estrutura ortorrômbica do MoO_3.. 32

Figura 9 – Método de impregnação via seca. 33

Figura 10 – Método de impregnação via úmida.. 34

Figura 11 – Processo de separação do catalisador magnético do meio reacional.. 35

Figura 12 – Orientação dos dipolos magnéticos para diferentes tipos de comportamentos magnéticos. 36

Figura 13 – Distribuição dos cátions na estrutura Fe_3O_4. 37

Figura 14 – Curva de histerese de um material magnético 38

Figura 15 – Curva de histerese para diferentes materiais magnéticos. 39

Figura 16 – Fluxograma representativo a respeito da classificação das ferritas. 40

Figura 17 – Estrutura das ferritas de tipo espinélio. 41

Figura 18 – Estrutura hexagonal da ferrita de estrôncio. 42

Figura 19 – Modelo de sistema ou processo. 44

Figura 20 – Interpretação geométrica de contrastes correspondendo aos efeitos principais e às interações no planejamento de face centrada 2^3; (a) Efeitos principais; (b) Interações de segunda ordem e (c) Interação de terceira ordem.. 46

Figura 21 – Fluxograma da síntese da ferrita de estrôncio. 50

Figura 22 – Fluxograma da síntese do catalisador. 51

Figura 23 – Fluxograma da síntese do biodiesel.. 56

Figura 24 – Fluxograma do processo de recuperação do catalisador. 57

Figura 25 – Influência da dosagem de molibdênio. 59

Figura 26 – Influência do tempo de calcinação. 60

Figura 27 – Influência da temperatura de calcinação. 61

Figura 28 – TG/DTG da ferrita não calcinada. 63

Figura 29 – TG/DTG da ferrita calcinada.. 64

Figura 30 – TG/DTG do heptamolibdato de amônio. 65

Figura 31 – TG/DTG do catalisador não calcinado. 66

Figura 32 – Difratogramas de raios X do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2. 67

Figura 33 – Espectros de FT–IR do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2. 68

Figura 34 – Imagens mostrando morfologia do (a) MoO_3 aumentada 5000x, (b) MoO_3 aumentada 10000x, (c) $SrFe_2O_4$ aumentada 5000x, (d) $SrFe_2O_4$ aumentada 10000x, (e) 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 aumentada 5000x e (f) 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 aumentada 10000x. 70

Figura 35 – Composição da $SrFe_2O_4$ e mapa elementar de cada componente da $SrFe_2O_4$.. ... 71

Figura 36 – (a) Composição do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 e (b) mapa elementar de cada componente do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2.. 72

Figura 37 – (a) Curva de magnetização da $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2; imagens da (b) $SrFe_2O_4$ no início da separação magnética, (c) $SrFe_2O_4$ após a separação magnética e (d) separação magnética do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 após a reação de transesterificação. 74

Figura 38 – Gráficos dos valores preditos versus os valores observados para o teor de éster. 78

Figura 39 – (a) Normal distribuição residual e (b) relação entre os valores preditos versus os resíduos. 79

Figura 40 – Diagrama de Pareto da análise estatística realizada. 80

Figura 41 – Superfícies de resposta das variáveis (a) temperatura reacional vs razão molar e (b) dosagem de catalisador vs temperatura reacional. 83

Figura 42 – Superfícies de resposta das variáveis (a) temperatura reacional vs tempo reacional e (b) tempo reacional vs razão molar. 84

Figura 43 – Superfícies de resposta das variáveis (a) dosagem de catalisador vs razão molar e (b) dosagem de catalisador vs tempo reacional.. 86

Figura 44 – Função desejabilidade de Derringer. 88

Figura 45 – Reutilização e recuperação do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2. 90

Figura 46 – Composição do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo. 91

Figura 47 – (a) Curvas de magnetização do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo e (b) fotografia do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do biodiesel vs influência em motores. 20

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras. 21

Tabela 3 – Catalisadores magnéticos utilizados para síntese de biodiesel.. 35

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura.. 58

Tabela 5 – Resultados experimentais do planejamento FCCD.. 75

Tabela 6 – ANOVA para análise de variância do modelo quadrático. 77

Tabela 7 – Validação dos resultados preditos pelo modelo 89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CEN	Comité Européen de Normalisation
FID	Flame Ionization Detector
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ISO	International Organization of Standardization
Emu g^{-1}	Susceptibilidade magnética
MNV	Modo normal de vibração

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16

2 OBJETIVOS 18

2.1 Objetivos gerais 18

2.2 Objetivos específicos 18

3 REFERENCIAL TEÓRICO 19

3.1 Biodiesel 19

3.1.1 Especificações do Biodiesel 20

3.2 Matérias primas para produção de biodiesel 21

3.2.1 Utilização de óleo residual de fritura para produção de biodiesel 22

3.3 Tecnologias para produção de biodiesel 24

3.4 Transesterificação usando catalisadores homogêneos 25

3.5 Transesterificação usando catalisadores heterogêneos 29

3.5.1 Óxido de molibdênio (MoO_3) 31

3.5.2 Métodos de impregnação de suportes catalíticos 32

3.5.3 Catalisadores magnéticos 34

3.5.3.1 Propriedades Magnéticas 36

3.6 Ferritas 40

3.6.1 Ferrita de Estrôncio 42

3.2.1 Método de obtenção das ferritas 43

3.6.2.1 Método de Co-precipitação 43

3.7 Planejamentos Experimentais 43

3.7.1 Planejamentos Experimentais Fatoriais 44

3.7.1.1 Planejamento fatorial de face centrada 2^k 45

3.7.1.2 Análise de Variância (ANOVA) 47

3.7.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR) 48

4 MATERIAIS E MÉTODOS 49

4.1 Materiais e reagentes 49

4.2 Síntese da Ferrita de Estrôncio ($SrFe_2O_4$) 49

4.3 Síntese do Catalisador $MoO_3/SrFe_2O_4$ 50

4.4 Caracterização físico-química do óleo de fritura 51

4.4.1. Composição do óleo de fritura 51

4.4.2 Índice de acidez 51

4.4.3 Índice de saponificação 52

4.4.4 Viscosidade cinemática 52

4.4.5 Teor de umidade 53

4.5 Caracterização da ferrita e do catalisador 53

4.5.1 Acidez superficial 53

4.5.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) 54

4.5.3 Difração de raiox-X (DRX) 54

4.5.4 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 54

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 54

4.5.6 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) 55

4.5.7 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) 55

4.6 Síntese do Biodiesel 55

4.6.1 Determinação de teor de éster no biodiesel 56

4.7 Recuperação do catalisador 57

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 58

5.1 Caracterização físico-química do óleo de fritura 58

5.2 Influência das condições de síntese do catalisador *x*–$MoO_3/SrFe_2O_4$–*y*/*z* 59

5.3 Caracterização físico-química da ferrita $SrFe_2O_4$ e do catalisador 35–$MoO_3/SrFe_2O_4$–450/2 62

5.3.1 Acidez superficial 62

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) 62
5.3.3 Difração de raiox-X (DRX) 67
5.3.4 Análise de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 68
5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 69
5.3.6 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS) 70
5.3.7 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) 72
5.4 Análise estatística dos testes catalíticos 75
5.5 Metologia de superfície de resposta 81
5.5.1 Otimização e Validação do modelo proposto 87
5.5.2 Recuperação e reutilização do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 89
6 CONCLUSÃO 93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 94

1 INTRODUÇÃO

A preocupação global sobre a crescente demanda por energia, associada à tendência de diminuição das reservas de combustíveis fósseis, juntamente ao aumento da poluição ambiental e do aquecimento global, conduziram diversos pesquisadores a investigarem a viabilidade de combustíveis alternativos, limpos e renováveis, para a substituição da atual matriz energética à base de petróleo (BAMBASE Jr *et al.,* 2021; MOHEBBI *et al.,* 2020). Nesse sentido, o biodiesel, uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, vem sendo amplamente estudado como fonte de energia renovável, uma vez que se trata de um combustível comumente produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras animais com alcoóis de cadeias curtas (metanol, etanol, propanol e butanol), na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos (heterogêneos ou homogêneos) (CHUA *et al.,* 2020; QU *et al.,* 2021).

Diversas matrizes oleaginosas comestíveis e não comestíveis, tais como os óleos de soja (ZHANG *et al.,* 2016), algodão (KAUR *et al.,* 2018), pracaxi (LIMA *et al.,* 2017), jupati (BASTOS *et al.,* 2020), macaúba (CONCEIÇÃO *et al.,* 2017), palma (ISHOLA *et al.,* 2020; PETER *et al.,* 2021), dentre outras, são empregadas na síntese de biodiesel. Contudo, o custo final de produção do biodiesel é impactado em cerca de 80% pelo preço da matéria prima utilizada (MOHEBBI *et al.,* 2020). Nesse sentido, diversos estudos têm avaliado matérias-primas residuais como fontes lipídicas para a produção de biodiesel, tais como: gorduras animais (PURANDARADAS *et al.,* 2018), óleos de fritura (MOHEBBI *et al.,* 2020) e graxas (BASHIR *et al.,* 2020) devido as suas vantagens econômicas e ambientais.

Devido a essas matérias primas residuais conterem um elevado valor de ácidos graxos livres, catalisadores homogêneos básicos (utilizados em mais de 90% da produção mundial de biodiesel), quando são aplicados na reação de transesterificação, produzem sabões (sais de ácidos graxos) (GARDY *et al.,* 2018). Nesse contexto, catalisadores ácidos heterogêneos têm recebido considerável atenção, uma vez que podem ser utilizados em reações de transesterificação utilizando matérias primas de baixa qualidade, sem proporcionar a formação de sabão, corrosão de reatores e possibilitando a recuperação e reutilização do catalisador em outras reações (GARDY *et al.,* 2018). Esta classe de catalisadores tem sido amplamente desenvolvida e estudada, tais como zeólitas (MOHEBBI *et al.,* 2020), heteropoliácidos (CONCEIÇÃO *et al.,* 2017), óxidos metálicos sulfatados (MOHEBBI *et al.,* 2020), carvões sulfonados (BASTOS *et al.,* 2020; CORRÊA *et al.,* 2020), óxidos metálicos mistos (MAHMOUD *et al.,* 2020), dentre outros.

Dentre os diversos tipos de catalisadores ácidos heterogêneos, é comum o uso de óxidos metálicos ácidos impregnados em materiais porosos, que apresentam boa estabilidade térmica, natureza inerte e elevada área superficial (AL-MUHTASEB *et al.*, 2018). Dentre os sólidos metálicos ácidos, o trióxido de molibdênio (MoO_3) vem sendo estudado devido a sua eficiência na produção de biodiesel (PINTO *et al.*, 2019; MOHEBBI *et al.*, 2020). Mohebbi e colaboradores (2020), constataram que a reação de transesterificação processada utilizando MoO_3 suportado em zeólita B-ZSM-5 à temperatura reacional de 160 °C, 20:1 de razão molar álcool:óleo, 3% de dosagem de catalisador em um tempo reacional de 6 h, obteve 98,0% de conversão em ésteres para o biodiesel produzido a partir do óleo de residual de fritura.

Além disso, suportes magnéticos vêm despertando interesse, uma vez que facilitam a separação e reutilização do catalisador, apesar de praticamente não possuírem atividade catalítica quando aplicados em reações de transesterificação (ZHANG *et al.*, 2016; SALIMI *et al.*, 2019). O método de co-precipitação é um dos métodos mais utilizados atualmente para a síntese de materiais magnéticos (LIU *et al.*, 2016). Xie e colaboradores (2020), estudaram a produção de biodiesel usando óleo de soja, a partir de catalisador combinando propriedades catalíticas e magnéticas, formado por líquido iônico à base de polioximetalato e ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) como suporte. Os resultados reportados demonstram conversão em ésteres de 95,6% nas condições de reação de transesterificação de 140 °C de temperatura reacional, 30:1 de razão molar álcool:óleo, 8% de dosagem de catalisador e tempo de reação de 8 h.

Neste sentido, o presente estudo tem por objetivo a otimização do desempenho do catalisador heterogêneo magnético ácido, constituído por MoO_3 suportado em ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$), na reação simultânea de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel, utilizando óleo residual de fritura e metanol.

.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente estudo tem por objetivo a otimização do processo de aplicação do catalisador heterogêneo magnético ácido, constituído de MoO_3 suportado em ferrita de estrôncio, na reação simultânea de esterificação e transesterificação para a produção de biodiesel, utilizando óleo residual de fritura e metanol.

2.2. Objetivos específicos

O objetivo geral será alcançado mediante a realização das seguintes etapas:

- Sintetizar a ferrita de estrôncio pelo método de co-precipitação;
- Sintetizar o catalisador pelo método de impregnação via úmida;
- Avaliar a influência das variáveis de síntese do catalisador (temperatura de calcinação, tempo de calcinação e percentagem de molibdênio presente na ferrita) na variável de resposta teor de éster do biodiesel produzido.
- Verificar a morfologia e composição do catalisador por meio das técnicas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDS);
- Avaliar as propriedades magnéticas da ferrita e do catalisador pela técnica de Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM);
- Otimizar o processo de síntese do biodiesel, a fim de que se possam analisar as interações entre os parâmetros da reação de transesterificação realizada: temperatura reacional, razão molar álcool:óleo, dosagem de catalisador e tempo reacional.
- Avaliar o desempenho catalítico, bem como a reutilização e recuperação do catalisador.

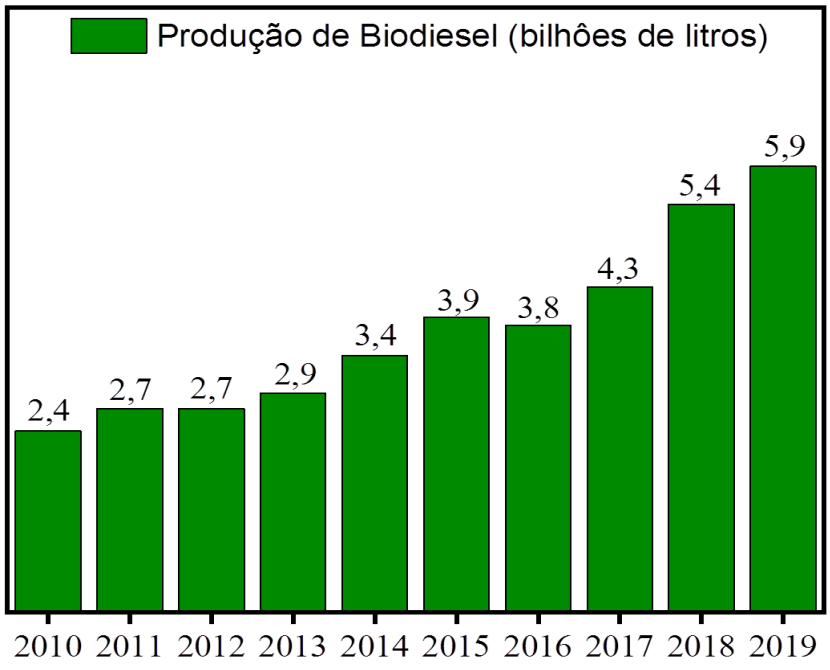
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Biodiesel

O biodiesel é definido, segundo o regulamento técnico n° 07/2008 da agência nacional do petróleo, gás natural e combustível (ANP), como "combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleo vegetal ou gordura animal, designado por B100 (Biodiesel puro)". Outra definição, dada pela Lei 11.097/2005, determina biodiesel como sendo um "biocombustível derivado de biomassa renovável para usos em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil".

O biodiesel é um monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa provenientes da transformação de fontes renováveis de energia, tais como gorduras e óleos (NAVANEETH *et al.*, 2021; MOFIJUR *et al.*, 2021). Devido as suas propriedades físicas químicas similares ao do óleo diesel, este biocombustível vem sendo estudado como um substituto ao diesel mineral, uma vez que apresenta inúmeras vantagens tais como: cadeia produtiva do biodiesel emitir menos CO_2, ser praticamente isento de enxofre, apresentar melhor lubricidade, possuir maior viscosidade, maior ponto de fulgor e número de cetanos, não precisar de adaptações em motores de ignição por compressão para ser utilizado, etc (DA SILVA, 2011; AGHBASHLO *et al.*, 2021; SAHU, 2021). Na Figura 1 está representado o processo de evolução da produção de biodiesel no Brasil.

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: (Adaptado de ANP, 2020).

3.1.1 Especificações do Biodiesel

As especificações referentes ao Biodiesel, no Brasil, são regulamentadas pela ANP (Resolução ANP nº 07/2008) seguindo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society of Testing and Materials (ASTM), International Organization of Standardization (ISO) e Comité Européen de Normalisation (CEN). Estas normas estabelecidas visam a garantir a qualidade do biodiesel, bem como sua adequação a padrões internacionais. Além disso, o biodiesel só é autorizado a ser comercializado no território nacional mediante o respeito às especificações estabelecidas, independentemente da matéria-prima e da rota tecnológica empregada para produzi-lo (RAMOS *et al.*, 2011).

Várias propriedades físico-químicas do biodiesel foram padronizadas, como mostrado na Tabela 1, tais como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, número de cetano, etc.

Tabela 1 – Propriedades do biodiesel vs influência em motores.

Parâmetro	**O que expressa**	**Efeito**
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sobre a gravidade	Funcionamento adequado dos injetores
Água e Sedimentos	Medida da limpeza	Excesso de água, crescimento microbiano e formação de sabão.
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança de manuseio, indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão no motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre Total	Contaminação por material proteico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel	Emissões de SO_2
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres/ indício da presença de água	Corrosão
Glicerina Livre	Separação incompleta da glicerina após a transesterificação.	Depósito de carbono no motor
Glicerina Total	Soma da glicerina livre com a glicerina “Ligada” / Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor
Mono-, di- e triglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor, formação de sabão.
Estabilidade a oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão

Fonte: www.inmetro.gov.br

3.2 Matérias primas para produção de biodiesel

De maneira geral, todos os materiais ricos em ácidos graxos podem ser utilizados para a produção de biocombustível. Os mais utilizados, entretanto, são óleos vegetais (óleos de amendoim, dendê, algodão, mamona, etc.), conhecidos como triacilgliceróis, uma vez que são formados por três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerina (RAMOS *et al.,* 2017; RAMOS *et al.,* 2011).

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que são distinguíveis por possuírem diferente número de carbono na sua cadeia, bem como pelo diferente número de insaturações (ligações duplas entre átomos de carbono) (RAMOS *et al.,* 2017). Os ácidos graxos podem ser classificados em saturados (ácido esteárico, palmítico, etc.), insaturados e poli-insaturados (ácido oleico, linolênico, linoleico, etc.).

Do mesmo modo que os óleos vegetais, as gorduras animais também podem ser utilizadas na produção de biodiesel, uma vez que possuem moléculas triglicerídicas de ácidos graxos. Devido à grande quantidade de resíduos gordurosos gerados industrialmente, a produção de biocombustíveis a partir desta matéria prima se torna atrativa, já que possibilita a obtenção de um combustível com baixo custo (OLIVEIRA *et al.,* 2017). Segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária (EMBRAPA) são produzidos anualmente em média, 2,5 milhões de toneladas de resíduos gordurosos, oriundos do abate de suínos, bovinos e aves. Deste resíduo, é possível produzir cerca de 650 mL de biocombustível por quilo de rejeito, tais como banha de porco, óleo de peixes, sebo bovino, etc. (EMBRAPA, 2021).

O biodiesel produzido a partir de gorduras animais possui vantagens como o maior número de cetano, maior estabilidade oxidativa e menor teor de iodo são observados no biocombustível produzido através de resíduos gordurosos (OLIVEIRA *et al.,* 2017). Os principais óleos e gorduras utilizados na produção de biodiesel no Brasil, bem como suas composições médias em ácidos graxos, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição em ácidos graxos de óleos e gorduras.

Óleo ou Gordura	**Composição em ácidos graxos (% em massa)**					
	Láurico	**Mirístico**	**Palmítico**	**Esteárico**	**Oleico**	**Linoleico**
Algodão	–	1,5	22,0	5,0	19,0	50,0
Amendoim	–	0,5	6,0–11,5	3,0–6,0	42,5–61,0	13,0–33,5
Babaçu	44,0–45,0	15,0–16,0	5,8–8,5	2,5–5,5	12,0–16,0	1,4–3,0
Coco	44,0–51,0	13–18	7,5–11,0	1,0–3,0	5,0–8,2	1,0–2,5

Dendê	–	0,5–2,5	32,0–45,0	4,0–6,5	38,0–53,0	6,0–12,0
Girassol	–	–	3,5–6,5	1,3–3,0	14,0–43,0	44,0–68,0
Linhaça	–	–	6,0	4,0	13,0–37,0	5,0–23,0
Milho	–	–	7,0	3,0	43,0	39,0
Oliva	–	1,5	7,0–16,0	1,5–3,5	64,0–84,0	4,0–15,0
Soja	–	–	2,5–11,0	2,4–6,0	23,5–31	49,0–51,5
Sebo	–	3,0–6,0	25,0–37,0	14,0–29,0	26,0–50,0	1,0–2,5

Fonte: (DA SILVA, 2011).

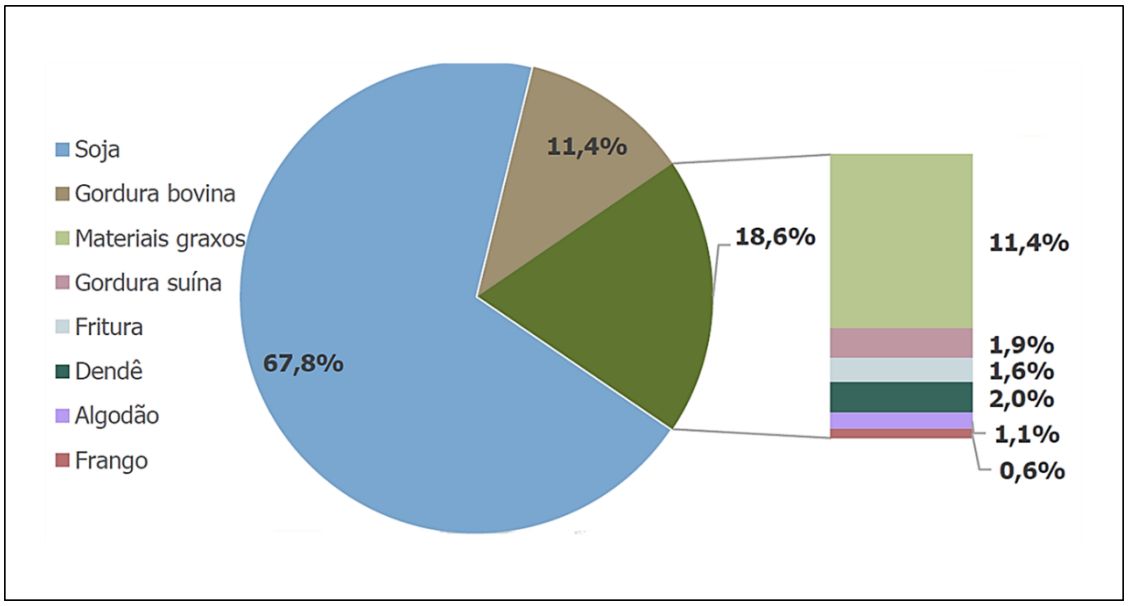
3.2.1 Utilização de óleo residual de fritura para produção de biodiesel

Outro rejeito alternativo para a produção de biocombustíveis é o óleo de fritura, resultante de processamentos industriais, domésticos e comerciais (GAUR *et al.*, 2020; KHODADARI *et al.*, 2020). O processo de fritura pode ser definido quando o óleo é aquecido a temperaturas entre 160 e 220 °C durante longos períodos de tempo, provocando alterações físico-químicas no óleo, tais como mudança no aspecto, aumento da viscosidade cinemática e calor específico, aumento da presença de ácidos graxos livres (o que provoca o aumento da acidez do óleo), diminuição do número de iodo, dentre outros (DA SILVA, 2011; GAUR *et al.*, 2020; FONSECA *et al.*, 2019).

Segundo Oil World (ECÓLEO, 2020), o Brasil é responsável pela produção de 9 bilhões de litros de óleo por ano, dos quais 3 bilhões vão para óleos comestíveis. Contudo, apenas cerca de 3,0% do óleo produzido no Brasil é reciclado, o que provoca problemas ambientais, tais como a poluição de rios e lagos devido ao descarte irregular, visto que não há uma lei específica para o descarte de óleos residuais, apenas o Decreto Federal nº 6.514, de 22 de julho de 2008 (BRASIL, 2008), que prevê punição financeira para danos causados ao meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

A produção de biodiesel a partir de óleo de fritura apresenta inúmeras vantagens, sobretudo econômica, uma vez que ao utilizar óleo residual não há a necessidade de dispor de gastos para extração do óleo (GAUR *et al.*, 2020; ARAÚJO *et al.*, 2013). Além disso, há o apelo ambiental, visto que possibilitaria a destinação adequada de um resíduo e diminuiria a poluição ambiental (CHONG *et al.*, 2021). A Figura 2 mostra a produção de biodiesel no Brasil por matéria-prima.

Figura 2 – Perfil nacional de Matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: (ANP, 2020).

Para a aplicação na produção de biodiesel, a procedência desse resíduo determina a viabilidade ou não do óleo ou gordura ser utilizado (DA SILVA, 2011). No Quadro 1, está explicitado a possibilidade ou não do óleo residual se utilizado, avaliando sua disponibilidade, qualidade e custo para utilização como combustível.

Quadro 1 – Principais tipos de resíduos gordurosos e sua disponibilidade para o uso como combustível.

Óleo e gordura residual	**Custo**	**Qualidade**	**Volume**	**Preparo**
Fritura comercial	Zero	+	++	+
Fritura residencial	Zero	++	–	++
Fritura industrial	–	+	++	+
Matadouros e Frigoríficos	Zero	–	++	–
Tratamento de Esgoto	+	–	+	– –

(++) muito favorável, (+) favorável, (0) satisfatório, (–) desfavorável, (– –) muito desfavorável.
Fonte: (ALMEIDA *et al.*, 2000).

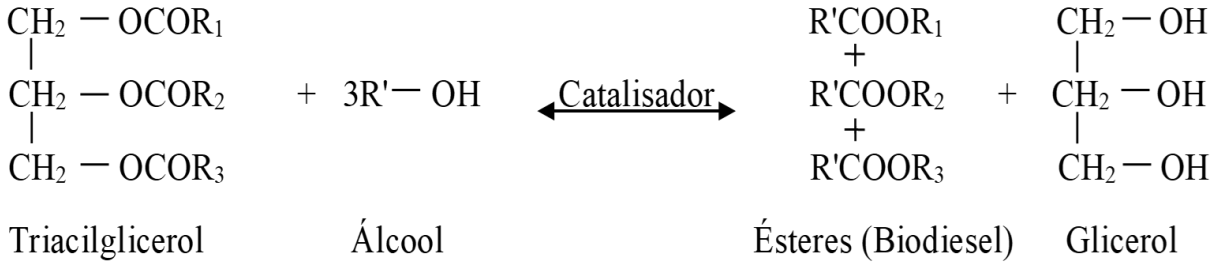
3.3 Tecnologias para produção de biodiesel

O biodiesel, como já foi definido antes, é composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de fontes renováveis como óleos vegetais, gordura animal ou óleos residuais. As matérias primas utilizadas para a sua produção, devido ao fato da funcionalidade da estrutura dos triacilgliceróis, apresentam uma grande versatilidade reacional por possuir em sua estrutura a carbonila (MOFIJUR *et al.,* 2021; OLIVEIRA *et al.,* 2017).

Na produção de biodiesel podem ser utilizados diversos métodos, como microemulsão, esterificação, transesterificação e pirólise, sendo que os fatores que influenciam na qualidade do biodiesel são escolha da rota alquílica e da matéria prima, bem como a seleção do catalisador empregado e o método a ser adotado (MOFIJUR *et al.,* 2021; DA SILVA, 2014).

O principal método adotado para a produção de biodiesel é a transesterificação, que consiste na reação (Figura 3) de um mol de triacilglicerol com três moles de álcool (usualmente metanol ou etanol), na presença de um catalisador básico ou ácido (BHATIA *et al.,* 2021; RAMOS *et al.,* 2017).

Figura 3 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Autor.

Após a realização da reação de transesterificação, os produtos são ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool empregado, e glicerol. Devido ao fato da transesterificação ser um processo reversível, geralmente se utiliza álcool em excesso, a fim de deslocar o equilíbrio na direção da formação dos produtos (AZIZ *et al.,* 2017).

Em relação aos alcoóis empregados na reação de transesterificação, o metanol, também conhecido como álcool metílico (CH_3OH) é amplamente utilizado, uma vez que o seu custo é baixo e a sua reatividade é maior que a do etanol, o que faz com que se necessite utilizar menos metanol no processo (DA SILVA, 2014; RAMOS *et al.,* 2017). O etanol, por outro lado, também conhecido por álcool etílico (CH_3CH_2OH), pode ser considerado mais vantajoso em países onde a sua produção é abundante, como no caso do Brasil, o que pode

acarretar uma diminuição dos custos da produção de biodiesel se o etanol for utilizado (ASLAN *et al.*, 2020). No Quadro 2, estão presentes as vantagens e desvantagens do uso do metanol na reação de transesterificação.

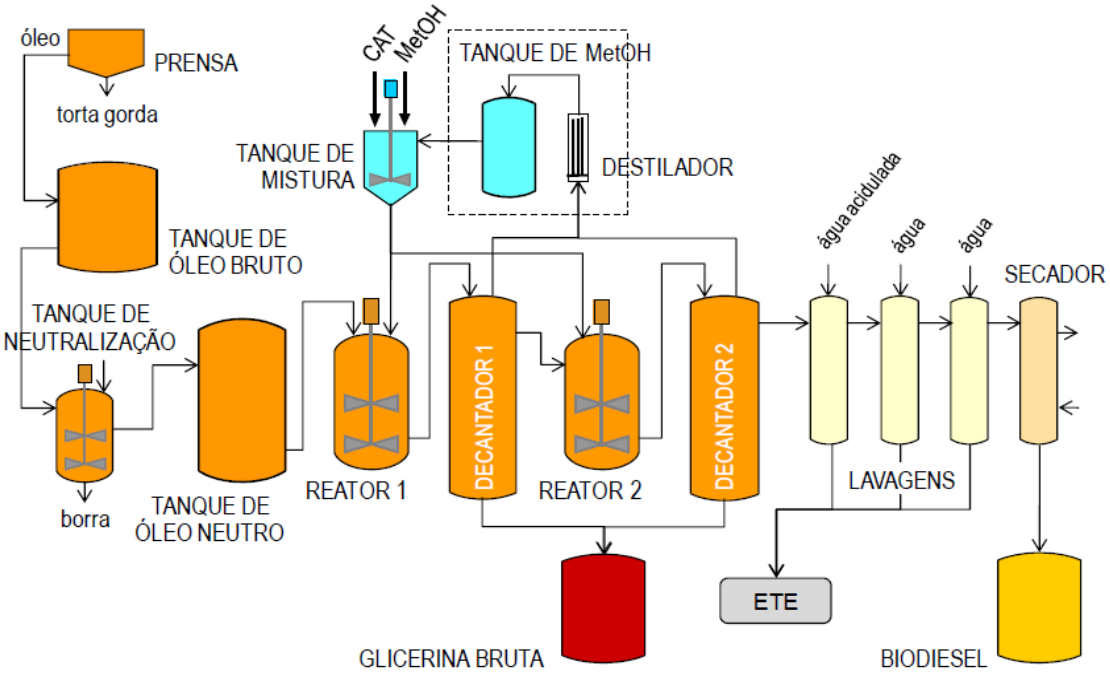
Quadro 2 – Comparativo entre álcool metílico e etílico.

Álcool	**Vantagens**	**Desvantagens**
Metílico (CH_3OH)	– Mais barato; – Apresenta velocidade de reação duas vezes superior à do etanol.	– Produzido a partir de fontes não renováveis; – É mais tóxico que o etanol.
Etílico (CH_3CH_2OH)	– Produzido a partir de fontes renováveis; – menos tóxico e menos volátil que o metanol.	– O processo de separação dos ésteres etílicos produzidos na reação de transesterificação é mais custoso devido à afinidade destes ésteres com a glicerina, exigindo maior gastos energéticos.

3.4 Transesterificação usando catalisadores homogêneos

Os catalisadores homogêneos são os mais utilizados industrialmente em reações de transesterificação e podem ser ácidos ou alcalinos. Os catalisadores alcalinos são mais utilizados que os ácidos devido à reação se proceder de forma mais rápida e ao fato de serem menos corrosivos que os catalisadores ácidos (RAMOS *et al.*, 2011; CHANGMAI *et al.*, 2020). Geralmente, os catalisadores alcalinos mais utilizados são hidróxidos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) e de potássio (KOH), e alcóxidos de metais alcalinos (THANGARAJ *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2017). O fluxograma para o processo de síntese de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino é mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma para o processo para síntese de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino.

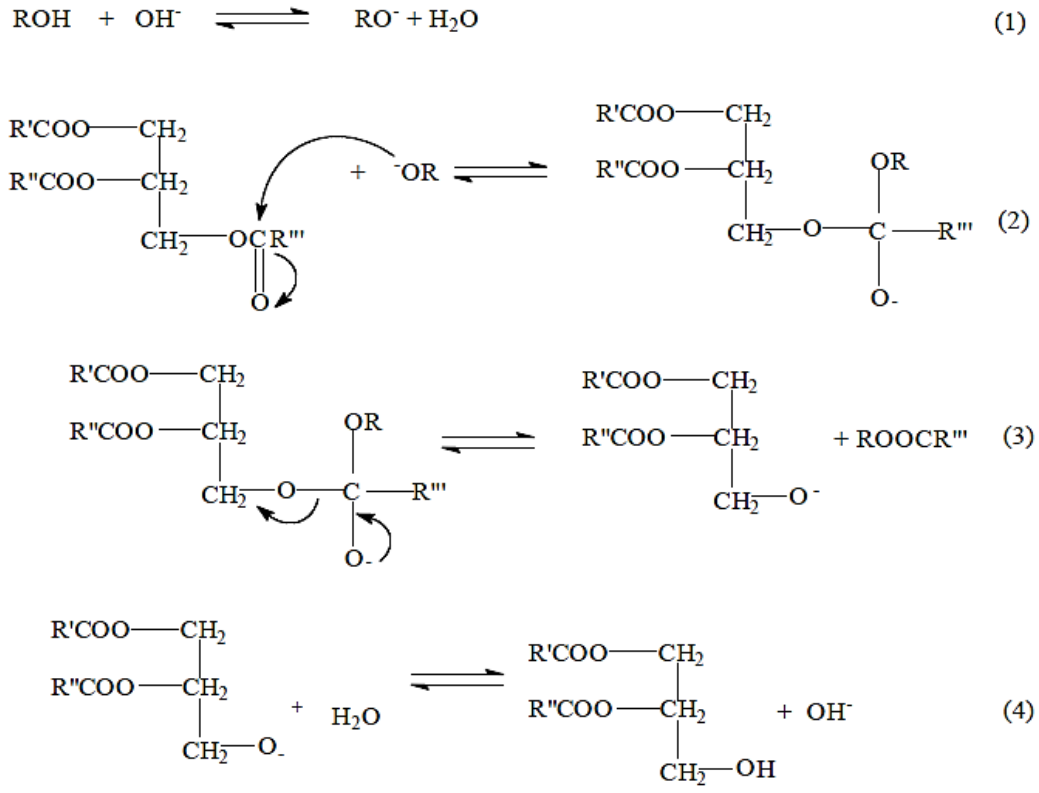


Fonte: (RAMOS, 2011).

As principais vantagens de se utilizar catalisadores homogêneos alcalinos são o fato de possibilitar a obtenção de biodiesel com alto valor de conversão em ésteres, necessitar baixa temperatura de reação e possuir alta reatividade. Contudo, a dificuldade na purificação dos produtos da reação, bem como a não possibilidade de reempregar esse catalisador em outras reações e o fato de se utilizar apenas óleo refinados, para evitar reações de saponificação, são aspectos negativos inerentes quando se adota esse tipo de processo (THANGARAJ *et al.*, 2019; CHANGMAI *et al.*, 2020).

A Figura 5 mostra o mecanismo de transesterificação do triacilglicerol em meio alcalino.

Figura 5 – Reações de transesterificação catalisadas por catalisador homogêneo alcalino.



R= Cadeia Carbônica do álcool
R',R" e R"'= Cadeia Carbônica do ácido graxo da Molécula de Triglicerídeo

Fonte: (DE PIETRE, 2006).

No mecanismo, mostrado na Figura 5, há 4 etapas, onde ocorrem os seguintes processos:

- **Etapa 1:** produção de íon alcóxido e de uma molécula de água devido ao ataque da base com o álcool (RAMOS *et al.*, 2017).

- **Etapa 2:** ataque nucleofílico do alcóxido formado a carbonila da molécula de triacilglicerol, provocando um intermediário tetraédrico que, logo após, se rearranja, gerando uma molécula de éster e uma molécula de diglicerídeo (RAMOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

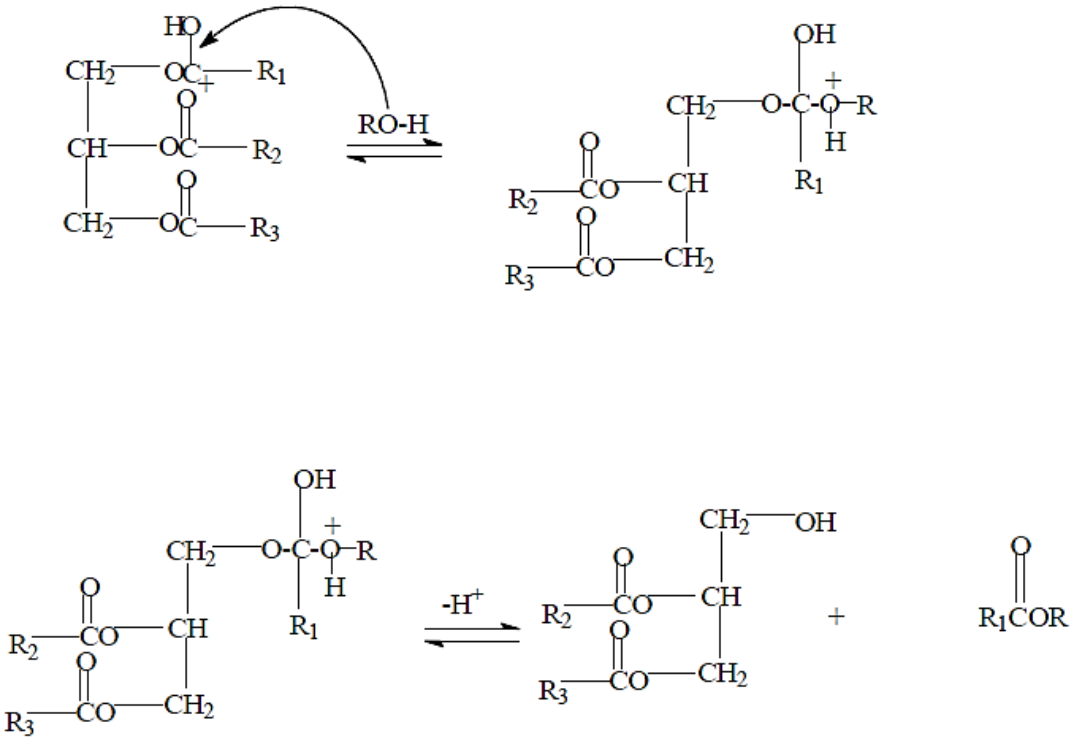
- **Etapa 3:** ataque nucleofílico do alcóxido formado a carbonila da molécula de diglicerídeo, provocando um intermediário tetraédrico que, logo após, se rearranja, gerando uma molécula de éster e uma molécula de glicerídeo (RAMOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

- **Etapa 4:** ataque nucleofílico do alcóxido formado a carbonila da molécula de glicerídeo, gerando uma molécula de éster e uma de glicerol (RAMOS *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2019).

O processo de transesterificação também pode ser conduzido m meio ácido homogêneo. Neste processo, utilizam-se catalisadores do tipo Bronsted, preferencialmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) e resinas sulfônicas (CHANGMAI *et al.*, 2020; DIAMANTOPOULOS *et al.*, 2015). A grande vantagem da utilização destes tipos de catalisadores em detrimento dos catalisadores alcalinos é o fato da presença de ácidos graxos livres não provocarem reações de saponificação, quando em contato com o catalisador, o que permite a utilização de matérias primas com baixo valor agregado, tais como óleos residuais (FARUQUE *et al.*, 2020).

Os catalisadores ácidos propiciam a obtenção de reações com altos rendimentos, porém as reações são geralmente lentas (cerca de 4000 vezes) quando comparadas às reações de catálise básica, bem como requerem altas temperaturas e tempos reacionais (geralmente com tempos superiores a 3 horas e temperaturas superiores a 100 °C), bem como elevadas razões molares (MISHRA & GOSWAMI, 2017). A Figura 6 mostra o mecanismo de transesterificação em meio ácido.

Figura 6 – Reações de transesterificação catalisadas por catalisador homogêneo ácido.



Fonte: (DE PIETRE, 2006).

Neste processo, mostrado pela Figura 6, primeiramente o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, provocando a formação de um carbocátion. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico do álcool no carbocátion, levando a um rearranjo da molécula e à produção de uma molécula de éster e de uma molécula de diglicerídeo. Este mesmo processo se repete até a formação de uma molécula de glicerol e três moléculas de éster (DE PIETRE, 2006; RAMOS *et al.,* 2011).

3.5 Transesterificação usando catalisadores sólidos

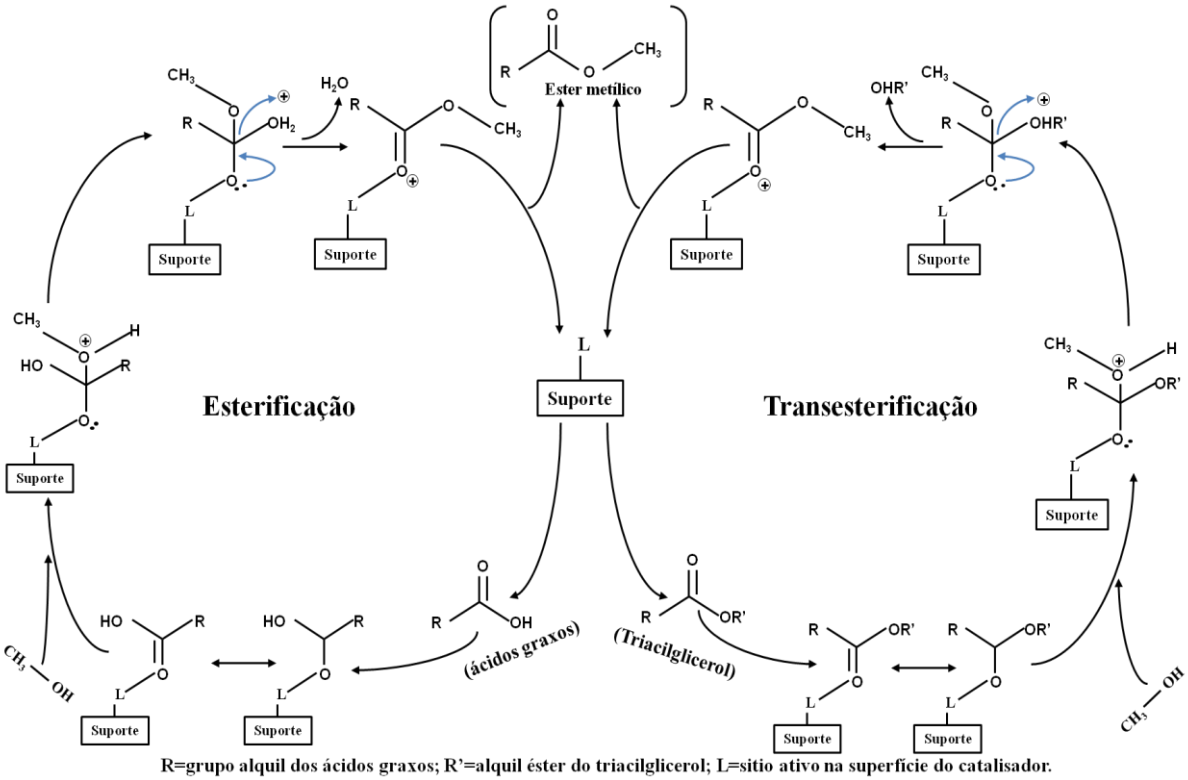
Os catalisadores sólidos, embora menos utilizados que os catalisadores homogêneos, vêm sendo amplamente estudados como alternativas para a catálise homogênea, uma vez que possibilitam a recuperação do catalisador e a sua reutilização, o que diminuiria os custos de produção (SANTOS, 2016; THANGARAJ *et al.,* 2019). Contudo, desvantagens como dificuldades de difusão, reações mais lentas e que demandam altas temperaturas são considerados empecilhos para a utilização destes tipos de catalisadores em larga escala (RAMOS *et al.,* 2011; RAVI *et al.,* 2020).

De forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em catalisadores ácidos e básicos. Os catalisadores heterogêneos básicos são aplicados em reações de transesterificação apenas, uma vez que catalisadores básicos, ao contrário dos catalisadores ácidos, na presença de ácidos graxos livres provocam reações indesejadas de saponificação (FARUQUE *et al.,* 2020; DIAMANTOPOULOS *et al.,* 2015). Além disso, em geral, catalisadores básicos não necessitam ser aplicados em reações com elevadas temperaturas e tempos reacionais para que seja obtido elevado rendimento, diferentemente dos catalisadores ácidos (CHANGMAI *et al.,* 2020; RAVI *et al.,* 2020).

Devido ao fato da utilização de catalisadores heterogêneos apresentarem alguns desafios no seu uso, tais como dificuldade de transferência de massa, estratégias vêm sendo desenvolvidas para tentar solucionar ou minimizar essas desvantagens. Uma dessas estratégias é a utilização de sólidos catalíticos com elevada área superficial, a fim de possibilitar maior interação entre os reagentes e o catalisador (BHARTI *et al.,* 2021).

A Figura 7 mostra o mecanismo reação para reações de esterificação e transesterificação metílica, empregando-se um catalisador heterogêneo suportado ácido.

Figura 7 – Reações de esterificação e transesterificação catalisadas por catalisador heterogêneo ácido.



Fonte: (Adaptado de SANI *et al.*, 2014).

A reação de esterificação e transesterificação catalisada por catalisador heterogêneo ácido, como mostrado na Figura 7, ocorrem em várias etapas (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Primeiramente, na esterificação, sítios ácidos de Bronsted presentes na superfície do catalisador interagem com a carbonila presente nos ácidos graxos para forma o carbocátion (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Em seguida, o carbocátion é atacado nucleofilicamente pelo par de elétrons presentes no oxigênio do metanol, provocando a formação de um intermediário tetraédrico instável (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Esse intermediário tetraédrico é desidratado e ocorre a formação dos ésteres metílicos e a restauração do catalisador. Na reação de transesterificação o processo é análogo, com a exceção da presença de triacilglicerol e ocorrer a eliminação de glicerol pelo intermediário tetraédrico e a formação de ésteres (OLIVEIRA *et al.*, 2019; ASHOK *et al.*, 2021).

Dentre os sólidos catalíticos utilizados para catálise heterogênea, figuram óxidos de metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, entre outros) e alcalino terrosos (magnésio, cálcio, estrôncio, entre outros), bem como óxidos de metais transição (molibdênio, tungstênio, níquel, cobre, zinco, entre outros) e derivados, óxidos sulfatados, resinas de troca iônica,

sólidos catalíticos a base de carbono, etc. (MOHEBBI *et al.,* 2020; AZIZ *et al.,* 2017; KAUR *et al.,* 2018; GARDY *et al.,* 2018; ZHANG *et al.,* 2014). Além disso, na literatura há diversos óxidos reportados que podem ser utilizados como suportes, tais como óxido de alumínio, óxido de titânio, óxido de nióbio, óxido de silício, zeólitas etc. (CONCEIÇÃO *et al.,* 2017; CONCEIÇÃO *et al.,* 2019; MOHEBBI *et al.,* 2020; KAUR *et al.,* 2018).

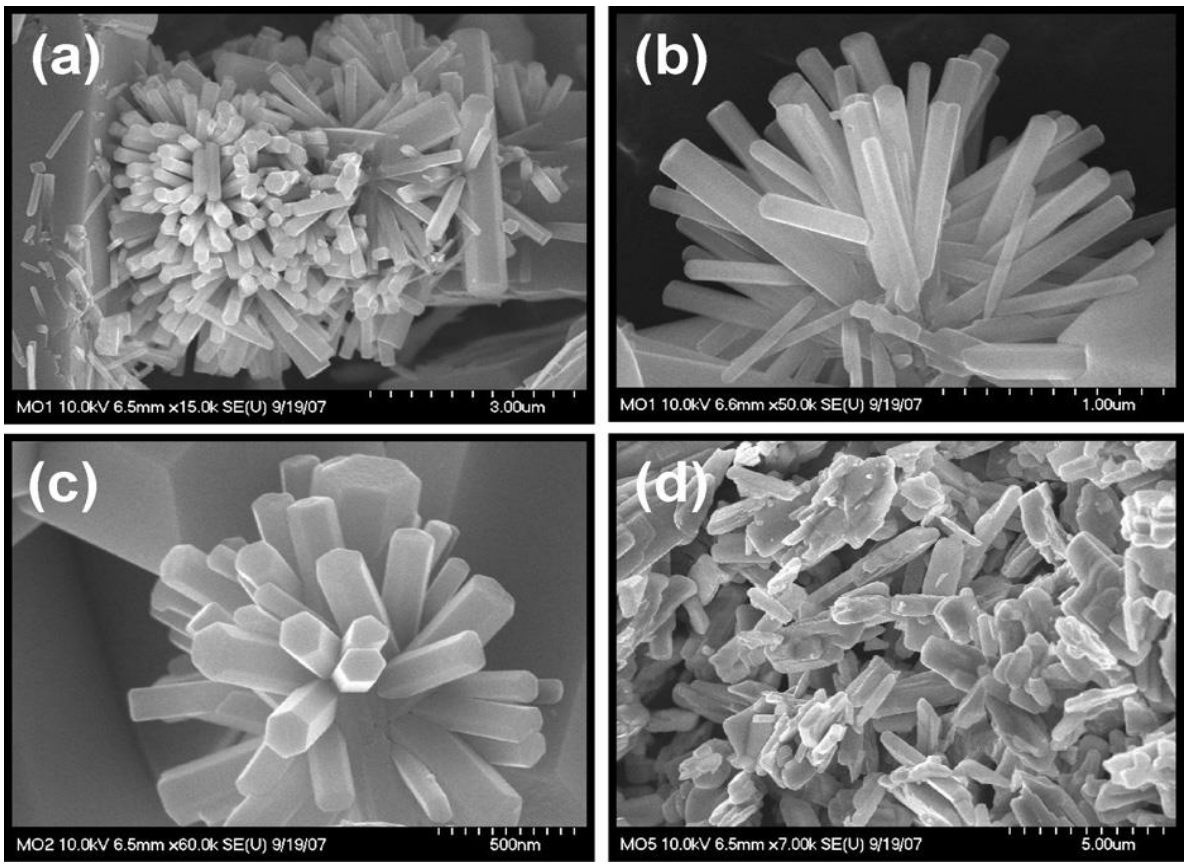
3.5.1 Óxido de molibdênio (MoO_3)

Dentre os sólidos catalíticos, os compostos do grupo V, VI e VII dos metais de transição, especialmente o molibdênio vem despertando atenção devido à versatilidade de suas propriedades redox, uma vez que por possuir diversos estados de oxidação, tais como Mo^{6+} (mais estável), Mo^{5+}, Mo^{4+}, Mo^{3+} e Mo^{2+}, o molibdênio pode ser amplamente aplicado em processos catalíticos industriais, como oxidação de olefinas, esterificação, hidrodesulforização, desidrogenação, isomerização, polimerização (SANTOS, 2016; DA SILVA, 2019). Geralmente, o MoO_3 é utilizado junto com suportes catalíticos, a fim de aumentar sua estabilidade e resistência mecânica nas reações catalíticas (ANDRADE, 2017).

Os catalisadores de molibdênio são sintetizados geralmente pelo método via úmida, utilizando-se como precursor o heptamolibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4.H_2O$ (SANTOS, 2016; PINTO *et al.,* 2019). Dependendo do método de síntese que se adote, o MoO_3 pode adquirir diferentes estruturas polimórficas, tais como a fase estável ortorrômbica (α-MoO_3) e a fase metaestável hexagonal (h-MoO_3) (THANGASAMY *et al.,* 2018).

Dhage e colaboradores (2009) estudaram o processo de síntese do MoO_3 e observaram que para temperaturas de até 300 °C, a fase hexagonal se apresenta predominante. Para temperaturas próximas a 400 °C foi observada a coexistência entre as fases ortorrômbica e hexagonal. E, para temperaturas superiores a 500 °C apenas a fase ortorrômbica é predominante. A Figura 8 mostra as diferentes morfologias do MoO_3.

Figura 8 – Imagens da estrutura hexagonal do MoO_3 em (a), (b) e (c) com diferentes resoluções; (d) imagem da estrutura ortorrômbica do MoO_3.



Fonte: (DHAGE *et al.*, 2009).

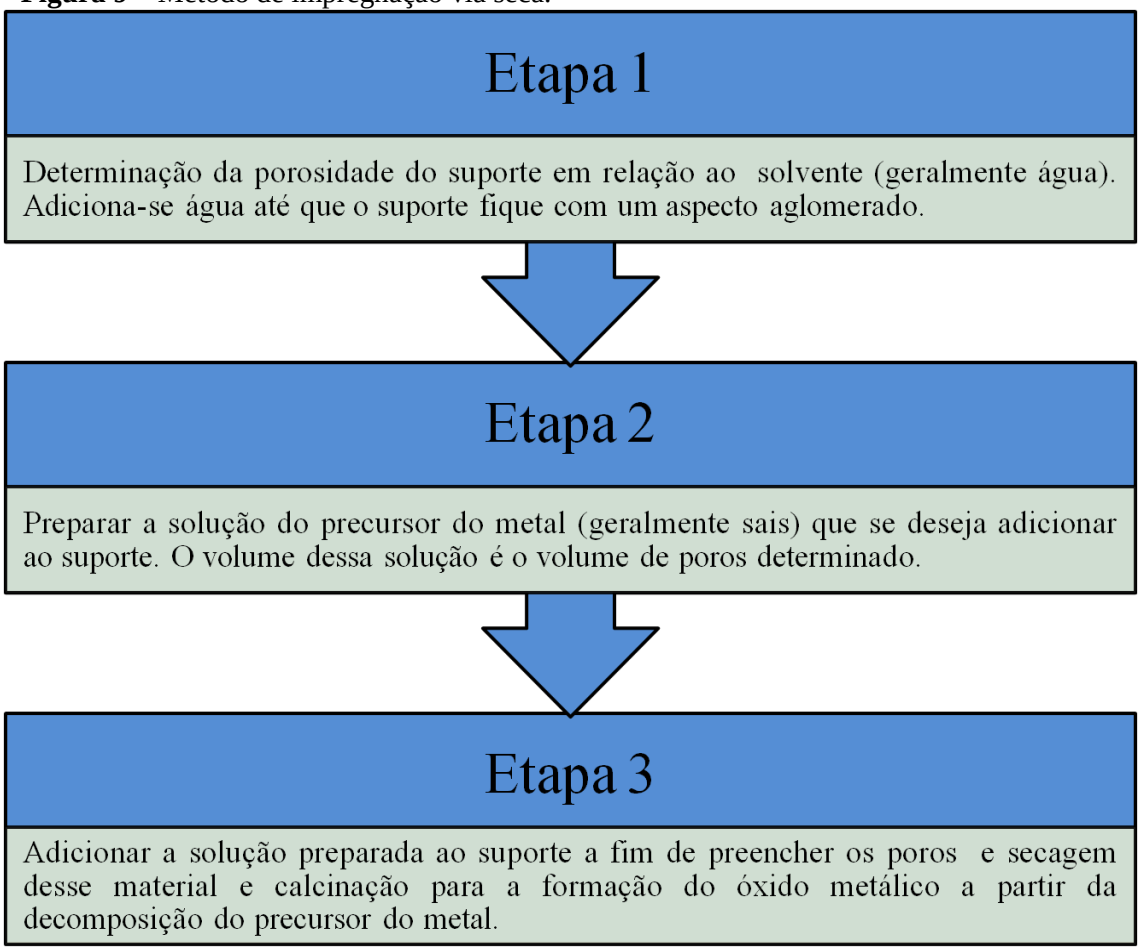
Na literatura é reportado que catalisadores de MoO_3, por possuir o metal molibdênio com alto estado de oxidação, podem atuar como ácido de Lewis ou Brönsted, sendo muito promissor para reações de síntese de biodiesel (PINTO *et al.*, 2019; SANTOS, 2016). Pinto e colaboradores (2019), estudaram a síntese de biodiesel a partir do uso de MoO_3 como catalisador heterogêneo aplicado em reações de esterificação e transesterificação de diversos óleos, tais como óleo de fritura, babaçu, macaúba, buriti, pequi, soja e o ácido oleico, todos com resultados de conversão em ésteres acima de 80%.

3.5.2 Métodos de impregnação de suportes catalíticos

Os principais métodos de impregnação de suportes catalíticos empregados são o método via seca (Incipient wetness) e o método via úmida (Wet impregnation method) (HUTCHINGS *et al.*, 2004). O método via seca é um processo simples de preenchimento dos poros do suporte, amplamente utilizado e que demanda pouco tempo para sua execução, porém dificilmente proporciona uma deposição uniforme do material que se deseja impregnar

no suporte (HUTCHINGS *et al.*, 2004). Este método pode ser descrito em três etapas, como mostra a Figura 9.

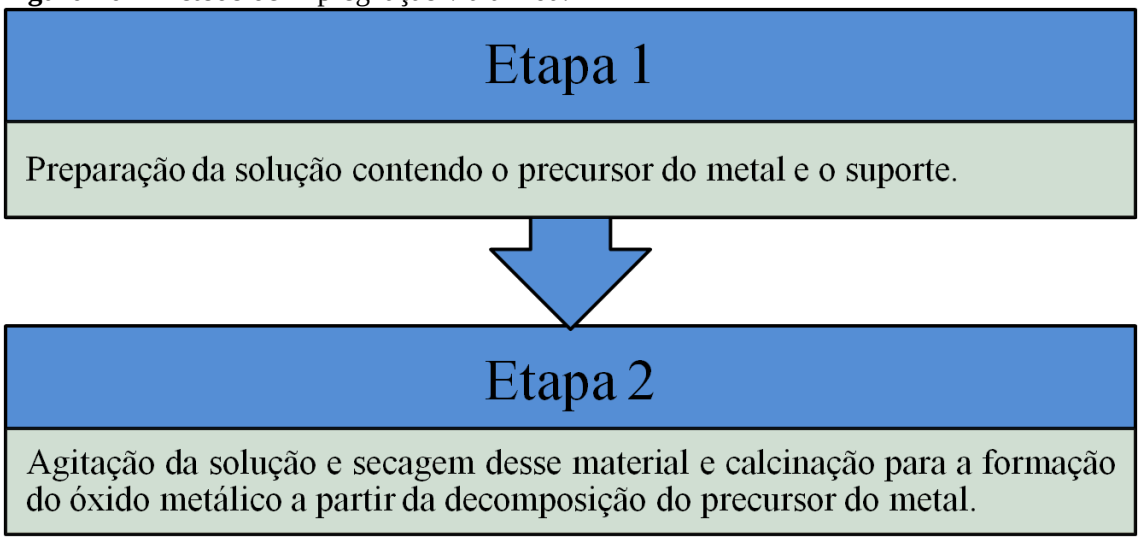
Figura 9 – Método de impregnação via seca.



Fonte: (Adaptado de HUTCHINGS *et al.*, 2004).

O método via úmida, por outro lado, envolve o preenchimento dos poros do suporte que será utilizado na síntese do catalisador, porém utilizando-se um volume de solução superior ao do volume de poros do suporte (HUTCHINGS *et al.*, 2004). A vantagem deste método em relação ao método via seca é a possibilidade de se obter uma maior uniformidade no preenchimento dos poros do suporte, pelo maior volume de solução facilitar o processo de difusão (HUTCHINGS *et al.*, 2004). Este método pode ser descrito em duas etapas, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Método de impregnação via úmida.



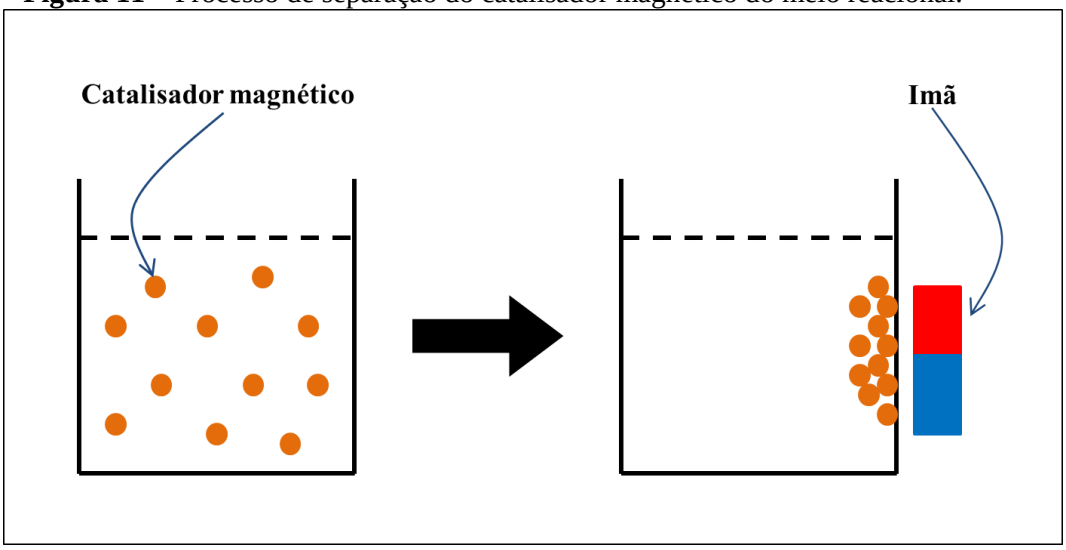
Fonte: (Adaptado de HUTCHINGS *et al.*, 2004).

3.5.3 Catalisadores magnéticos

A catálise heterogênea, como já mencionada anteriormente, possui vantagens em relação à catálise homogênea, tais como a possibilidade de separação mais facilmente do catalisador empregado na reação para síntese de biodiesel e a possibilidade de reutilização deste catalisador (SAHU, 2021). Contudo, apesar do processo de separação de catalisadores heterogêneos serem mais fácil quando comparados aos catalisadores homogêneos, métodos de separação, tais como filtração e centrifugação, comumente usados na etapa de separação do catalisador dos produtos reacionais, podem não ser tão eficientes, uma vez que pode ser difícil a retirada de catalisadores de baixa granulometria de filtros utilizados na etapa de separação, bem como é necessário gasto energético no emprego de técnicas como a centrifugação (SILVA *et al.*, 2019; ROSSI *et al.*, 2014).

Nesse sentido, catalisadores com propriedades magnéticas vêm sendo amplamente estudados, visto que possibilitariam a separação do catalisador do meio reacional apenas com a aplicação de um campo magnético, o que não consumiria energia de equipamentos durante o processo, garantindo assim a diminuição dos custos de produção, bem como reduziria as perdas de massa ao longo da etapa de separação (DANTAS *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2019). Na Figura 11, há uma ilustração do processo de separação de um catalisador magnético por meio da utilização de um imã.

Figura 11 – Processo de separação do catalisador magnético do meio reacional.



Fonte: Autor.

Além da possibilidade de recuperação menos dispendiosa, os materiais magnéticos podem atuar como suportes em catalisadores heterogêneos, uma vez que podem possuir características como elevada área superficial (DANTAS *et al.*, 2020). Nesse sentido, a impregnação de fases ativas, geralmente óxidos metálicos, em suportes magnéticos vem produzindo catalisadores magnéticos cada vez mais atraentes quando aplicados em reações de esterificação e transesterificação para síntese de biodiesel (BHARTI *et al.*, 2021). A Tabela 3 mostra os diferentes tipos de catalisadores magnéticos reportados na literatura para produção de biodiesel.

Tabela 3 – Catalisadores magnéticos utilizados para síntese de biodiesel.

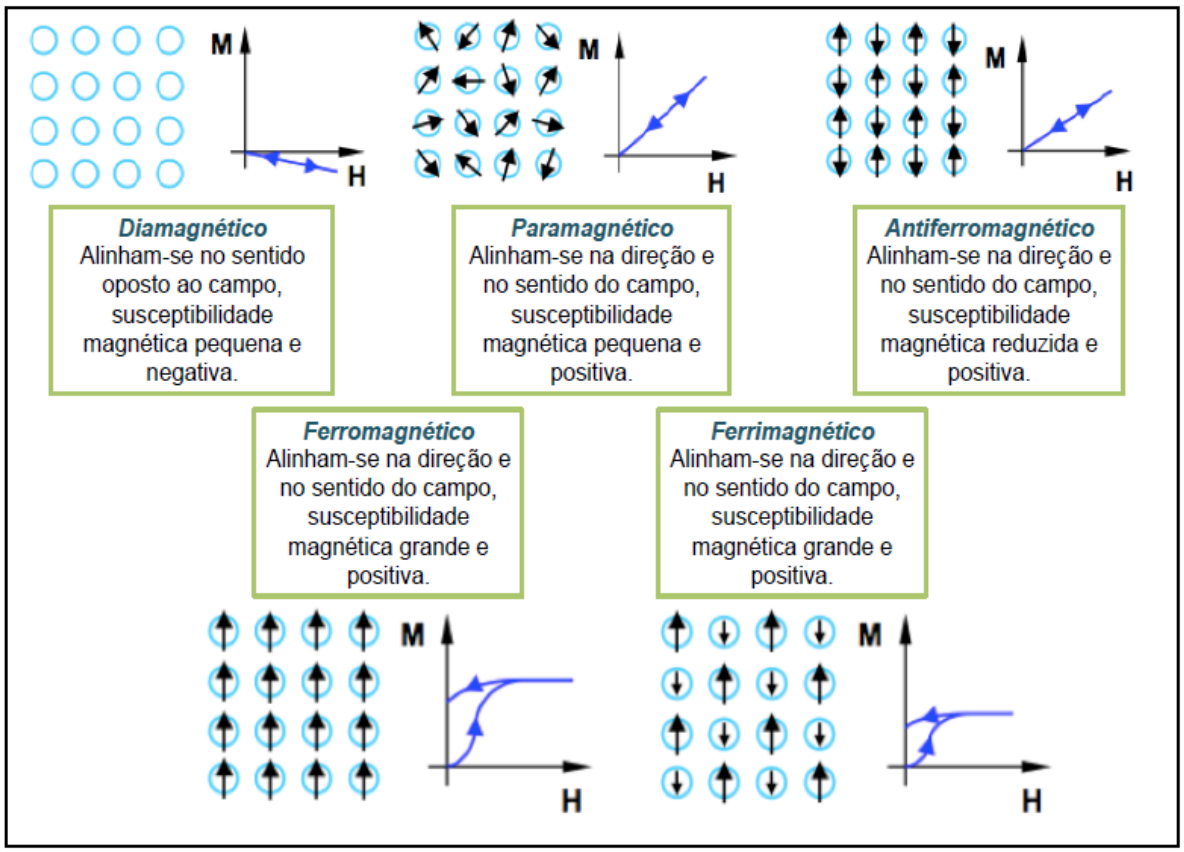
Catalisador magnético	Álcool	Matéria prima	Referência
$CaO/CoFe_2O_4$	Metanol	Óleo de soja	Zhang *et al.*, 2014
$CaO/CuFe_2O_4$	Metanol	Gordura de frango	Seffati *et al.*, 2019
$CaO/Sr_2Fe_2O_5$-Fe_2O_3	Metanol	Óleo de soja	Zhang *et al.*, 2016
$KOH/Fe_3O_4@\gamma$-Al_2O_3	Etanol	Óleo de canola	Ghalandari *et al.*, 2019
KF/CaO-Fe_3O_4	Metanol	Óleo de stillingia	Hu *et al.*, 2011
$MgFe_2O_4@CaO$	Metanol	Óleo de soja	Liu *et al.*, 2016
SO_4/Fe-Al-TiO_2	Metanol	Óleo de fritura	Gardy *et al.*, 2018
$KOH/Fe_3O_4@Al_2O_3$	Metanol	Óleo de canola	Kazemifard *et al.*, 2018

$ZnO/BiFe_3O_4$	Metanol	Óleo de canola	Salimi *et al.*, 2019
$CaO@Fe_2O_3$	Metanol	Óleo de canola	Shi *et al.*, 2017
$SrO/SrFe_2O_4$	Metanol	Óleo de babaçu	Abreu *et al.*, 2019
$CuFe_2O_4$	Metanol	Óleo de fritura	Ali *et al.*, 2020
$MgO/MgFe_2O_4$	Metanol	Óleo de girassol	Alaei *et al.*, 2018
$LiFe_5O_8$-$LiFeO_2$	Metanol	Óleo de soja	Dai *et al.*, 2018
MgO/Fe_2O_3-SiO_2	Metanol	Óleo de Camelina	Rahimi *et al.*, 2021

3.5.3.1 Propriedades Magnéticas

Diversos materiais com propriedades magnéticas vêm sendo estudados como possíveis catalisadores para a síntese de biodiesel (BHARTI *et al.*, 2021; KEFENI *et al.*, 2017). Esses materiais podem ser classificados quanto ao seu comportamento, quando submetido à presença de um campo magnético, como mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Orientação dos dipolos magnéticos para diferentes tipos de comportamentos magnéticos.



Fonte: (FILHO, 2014).

- Diamagnetismo: o diamagnetismo é caracterizado como a formação de dipolos magnéticos nos átomos de um material, quando este está sob ação de um campo magnético exterior. Este efeito proporciona uma fraca susceptibilidade magnética negativa (FILHO, 2014; KONG *et al.*, 2018).

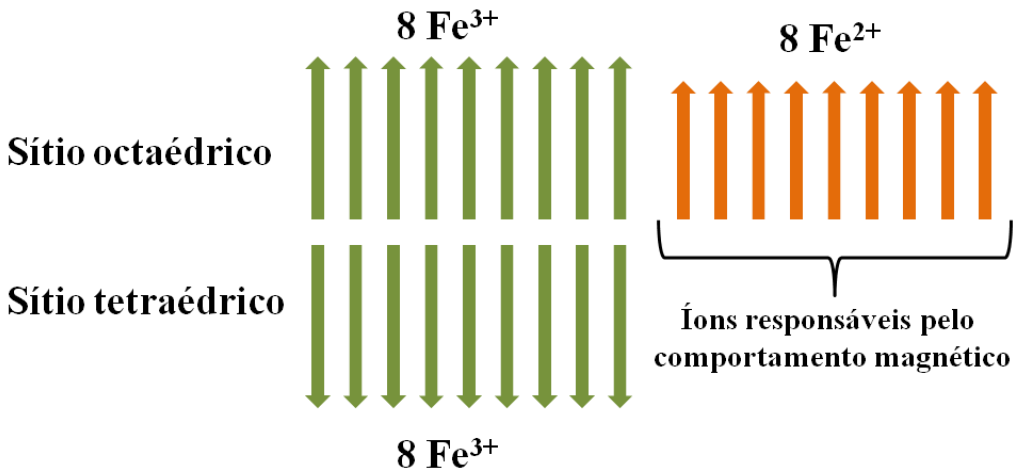
- Paramagnetismo: o paramagnetismo é resultado do alinhamento de dipolos individuais de átomos de um material quando este está sob ação de um campo magnético exterior. Este efeito origina uma fraca susceptibilidade magnética positiva (SLIMANI, 2020; MOHAMED, 2018).

- Ferromagnetismo: no ferromagnetismo ocorre um alinhamento dos polos desemparelhados do átomo de um material, quando este está sob ação de um campo magnético exterior. Diferentemente do diamagnetismo e paramagnetismo, materiais ferromagnéticos conservam parte da sua magnetização por um determinado período de tempo, mesmo não estando mais sob efeito de um campo magnético (MORGAN *et al.*, 2020; KONG *et al.*, 2018).

- Antiferromagnetismo: o dipolo magnético de materiais antiferromagnéticos alinha-se em sentidos opostos, resultando em uma magnetização global nula, quando está sob ação de um campo magnético exterior (MORGAN *et al.*, 2020; KONG *et al.*, 2018; SLIMANI, 2020).

- Ferrimagnetismo: o ferrimagnetismo apresenta comportamento macroscópico similar ao de materiais ferromagnéticos, com a diferença estando na origem dos momentos magnéticos, uma vez que os materiais ferrimagnéticos possuem em sua composição íons diferentes, o que resulta em um não cancelamento completo dos spins, que possuem um alinhamento antiparalelo (FILHO, 2014; MORGAN *et al.*, 2020; KONG *et al.*, 2018). Na Figura 13, está a representação do ferrimagnetismo presente na magnetita (Fe_3O_4).

Figura 13 – Distribuição dos cátions na estrutura Fe_3O_4.

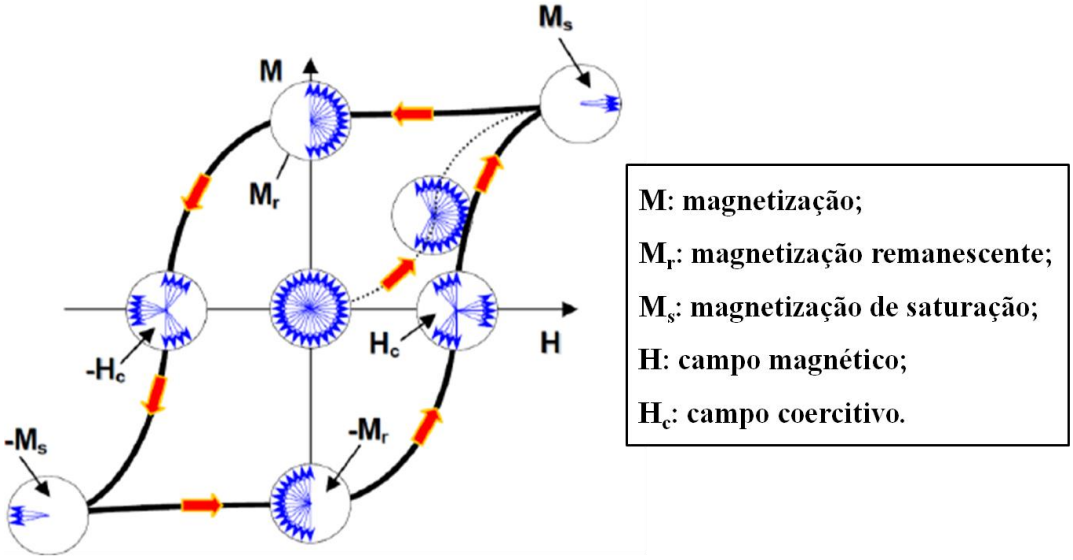


Fonte: Autor

O termo histerese, cunhado por Sir James Alfred Ewing (1855–1935), é definido como a dependência de uma propriedade de um sistema em relação ao histórico de tal propriedade (CORBELLINI *et al.*, 2016). Por exemplo, um material com propriedades magnéticas pode possuir diferentes momentos magnéticos quando sob um determinado campo magnético (CORBELLINI *et al.*, 2016).

Nesse sentido, as propriedades de um material magnético podem ser medidas por meio de curvas ou "loops" de histerese, aplicando-se um campo magnético no material e medindo a susceptibilidade magnética do mesmo, sendo este processo realizado a uma temperatura fixa (MARGHUSSIAN, 2015). A Figura 14 mostra uma curva de histerese obtida durante o processo de medição da magnetização de um material.

Figura 14 – Curva de histerese de um material magnético.



Fonte: (Adaptado de FILHO, 2014).

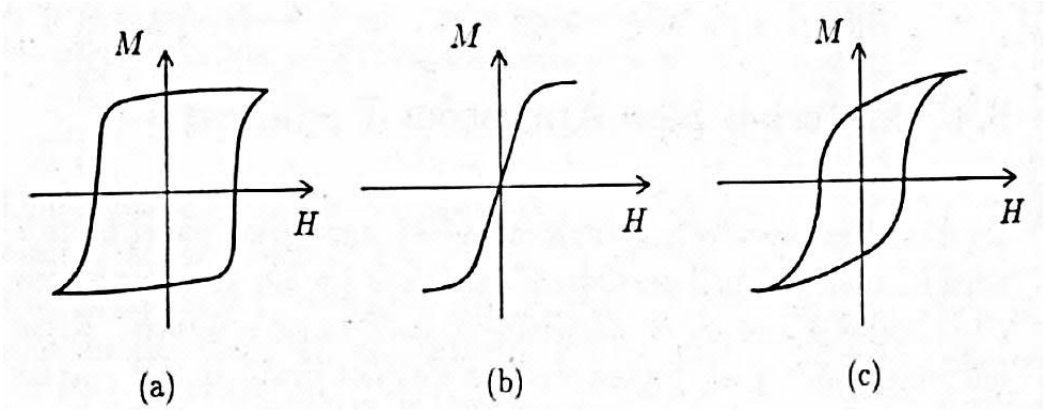
Inicialmente, à medida que a magnetização (M) aumenta, a magnetização aumenta (curva pontilhada) até atingir o seu ponto máximo (todos os domínios orientados no mesmo sentido), conhecido como magnetização de saturação (M_S) (FILHO, 2014; MARGHUSSIAN, 2015). Em seguida, ao diminuir o campo magnético (H) até zero, a curva de magnetização original (pontilhada) não é seguida e o material atua como imã permanente, uma vez que se detecta uma magnetização remanescente (M_r) (FILHO, 2014; DINIZ, 2020; MARGHUSSIAN, 2015).

Um campo magnético inverso, conhecido por campo coercitivo ($-H_c$), é aplicado à amostra, a fim de que esta retorne a um estado de magnetização nula (M=0). Ao aplicar este campo inverso, a amostra pode atingir a magnetização de saturação inversa ($-M_S$). Ao remover

o campo magnético inverso, permanece uma magnetização remanescente inversa ($-M_r$) e um campo coercitivo é aplicado (H_c), a fim de que o ciclo seja concluído (MOHAMED, 2018).

O comportamento de curvas de histerese permite classificar os materiais magnéticos em “duros” e “moles ou macios”. Materiais que apresentam curvas de histerese largas, com elevados valores de H_c e M_r são considerados materiais “duros”, uma vez que retêm a sua magnetização mesmo após remover o campo magnético a qual são submetidos (MOHAMED, 2018; MARGHUSSIAN, 2015). Por outro lado, caso não haja H_c e M_r o material pode ser caracterizado como “mole ou macio” (MOHAMED, 2018; MARGHUSSIAN, 2015). A obtenção de materiais com propriedades magnéticas intermediárias também pode ser observada, ou seja, materiais que apresentem curvas de histerese com perfil intermediário entre os perfis duros e macios (FARIA, 2014; FILHO, 2014). Na Figura 15 estão presentes as curvas de histerese para os três perfis mencionados anteriormente, sendo as Figura 15 (a), (b) e (c) as curvas de histerese para materiais magnéticos duros, moles ou macios e intermediários, respectivamente.

Figura 15 – Curva de histerese para diferentes materiais magnéticos.



Fonte: (DINIZ, 2020).

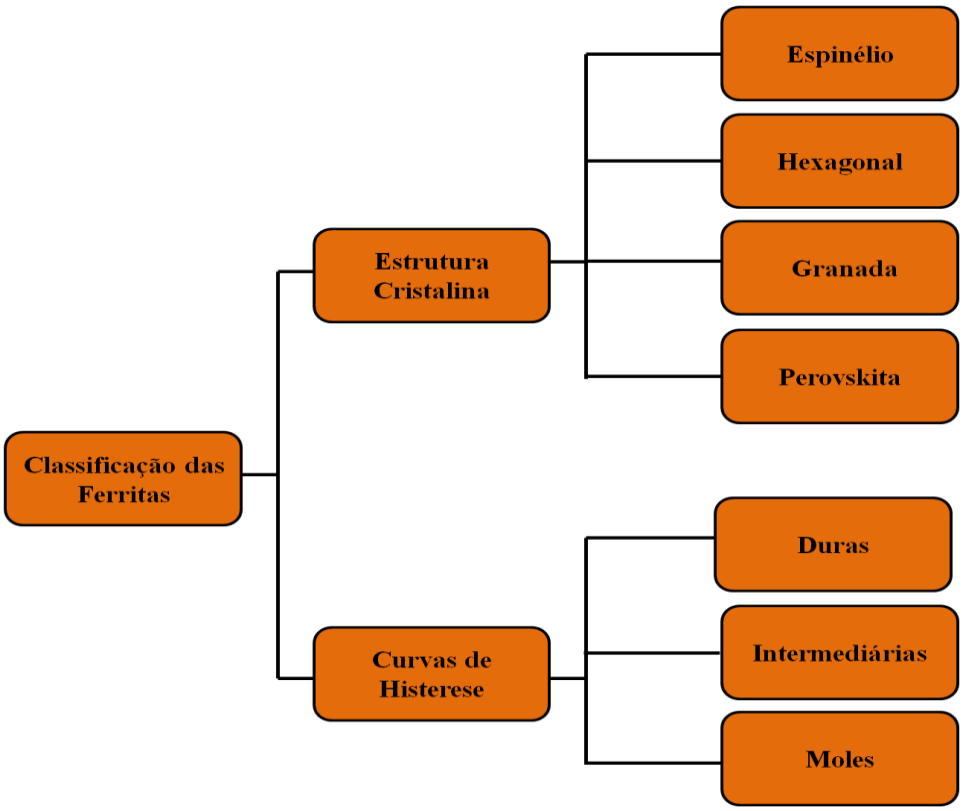
Os materiais magnéticos “duros”, devido a sua alta coercitividade (largas curvas de histerese), possuem a capacidade de promoverem campos magnéticos efetivos e estáveis, e por esse motivo eles são geralmente aplicados em altos falantes, motores elétricos, dispositivos de armazenamento de memória, etc. (MARGHUSSIAN, 2015; MATHEW *et al.*, 2007). Por outro lado, os materiais magnéticos “moles”, devido a sua alta permeabilidade magnética, são utilizados por equipamentos que produzem grande indução magnética quando submetidos a campos elétricos externos ou equipamentos que buscam produzir alto fluxo magnético gerado por corrente elétrica, tais como transformadores e geradores

(MARGHUSSIAN, 2015; MATHEW *et al.*, 2007). Os materiais com propriedades magnéticas intermediárias são aplicados, por exemplo, em absorvedores eletromagnéticos e em dispositivos de gravação magnética, etc. (DINIZ, 2020).

3.6 Ferritas

As ferritas são óxidos, normalmente com propriedades ferrimagnéticas, que formam uma estrutura de empacotamento cúbico e são constituídos de átomos de Fe^{3+}, oxigênio e um metal divalente (JADHAV, 2020). As ferritas podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina em espinélio cúbico, hexagonal, granada ou perovskita (que possui estrutura cúbica, monoclínica ou ortorrômbica, sendo a cúbica a mais usual) (NETO, 2016; YADAV, 2021). A Figura 16 mostra um fluxograma representativo a respeito da classificação das ferritas.

Figura 16 – Fluxograma representativo a respeito da classificação das ferritas.

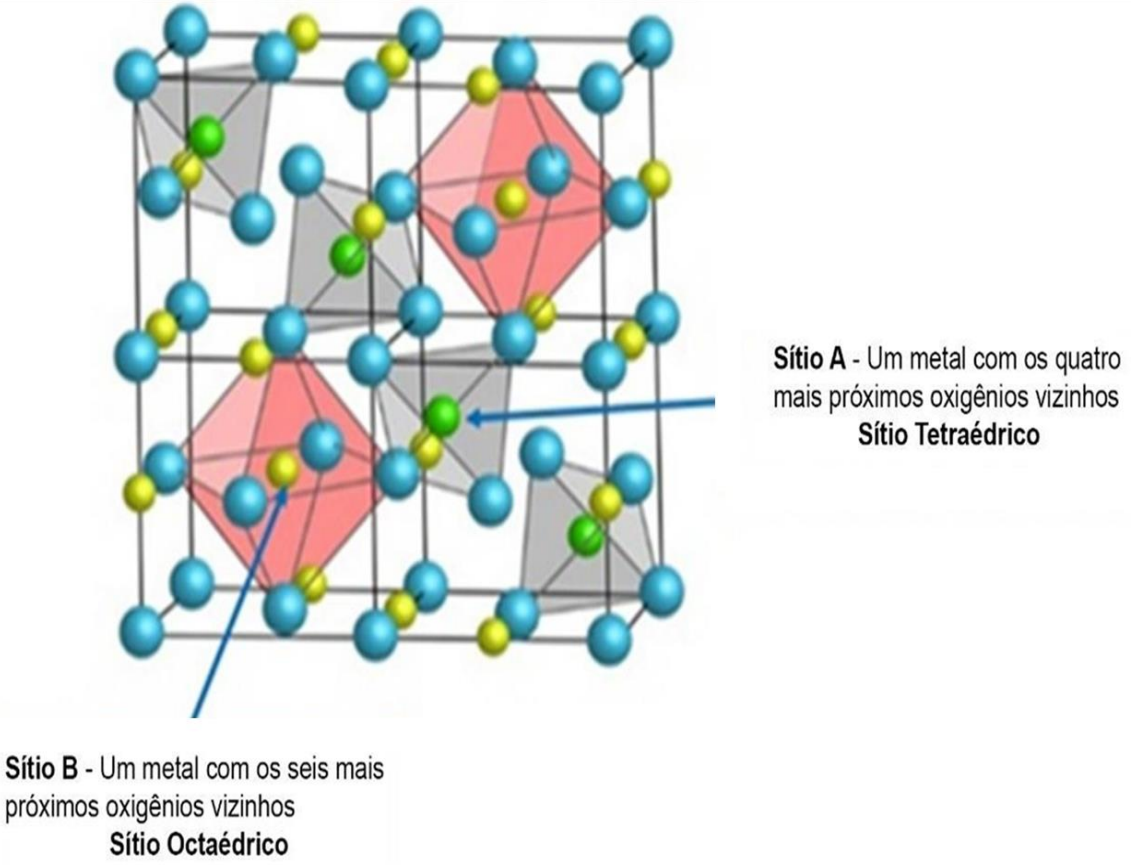


Fonte: (Adaptado de DINIZ, 2020).

As ferritas de tipo espinélio receberam este nome devido as suas estruturas serem análogas ao do mineral espinélio $MgAl_2O_4$ (NETO, 2016; KEFENI *et al.*, 2017). Estes tipos de ferrita possuem fórmula AB_2O_4, sendo o A um metal divalente e B, um metal trivalente

(KEFENI *et al.,* 2017). A célula unitária se organiza em uma estrutura cúbica de face centrada, contendo 24 íons metálicos e 32 íons de oxigênio, formando sítios de simetria tetraédrica (64 sítios) e octaédrica (32 sítios), como mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Estrutura das ferritas de tipo espinélio.



Fonte: (Adaptado de YOUSEF *et al.,* 2018).

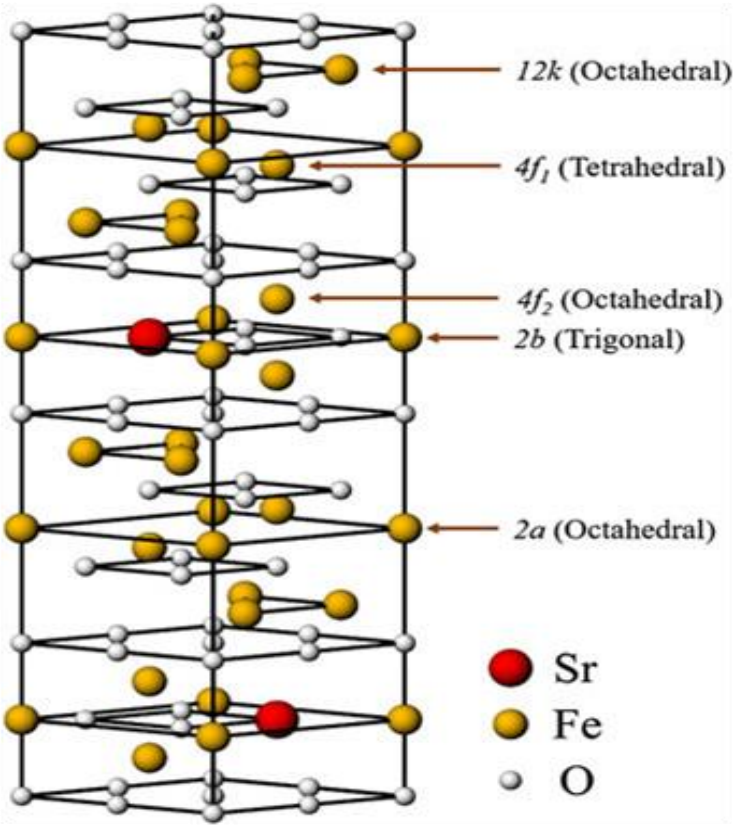
Esta estrutura espinélio pode ser classificada, de acordo com a distribuição dos cátions (determinado por um balanço de energia na rede cristalina), em normal, inversa ou mista (NARANG *et al.,* 2021; KEFENI *et al.,* 2017). Na estrutura espinélio normal, os sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions trivalentes, enquanto os cátions divalentes ocupam os sítios tetraédricos (SENA, 2012; MATHEW *et al.,* 2007). As estruturas inversa e mista são respectivamente, o inverso da estrutura espinélio normal e uma configuração intermediária entre a estrutura inversa e a normal (NETO, 2016; MELO, 2014).

O método empregado para a síntese das ferritas influencia na disposição dos cátions na rede cristalina, bem como as propriedades do material, tais como magnetização de saturação, resistividade elétrica, permeabilidade magnética, etc. (NETO, 2016; SAQIB *et al.,* 2019).

3.6.1 Ferrita de Estrôncio

As ferritas de estrôncio são materiais magnéticos ferrimagnéticos compostos por ferro, estrôncio e oxigênio e se caracterizam por possuírem usualmente as estruturas cristalinas espinélio cúbica ($SrFe_2O_4$) ou hexagonal ($SrFe_{12}O_{19}$, $SrFe_2Fe_{16}O_{27}$, $Sr_2Fe_2Fe_{28}O_{46}$, etc.). Na literatura, diversos métodos são reportados na síntese deste tipo de ferrita, tais como co-precipitação, sol-gel, hidrotermal, combustão, etc. (VINOSHA *et al.*, 2018; TATARCHUK *et al.*, 2017). As ferritas de estrôncio são amplamente utilizadas como fotocatalisadores na degradação de poluentes orgânicos, desidrogenação de hidrocarbonetos, bem como esse tipo de ferrita é utilizado como magnetos permanentes, uma vez que são resistentes a campos desmagnetizantes, choques mecânicos e temperaturas elevadas (VINOSHA *et al.*, 2018; PARDESHI *et al.*, 2011; DINIZ, 2020). A Figura 18 mostra a estrutura hexagonal da ferrita de estrôncio.

Figura 18 – Estrutura hexagonal da ferrita de estrôncio.



Fonte: (IZADKHAH *et al.*, 2017).

Embora as ferritas de estrôncio hexagonais possuam propriedades magnéticas superiores (magnetização de saturação e coercitividade, por exemplo) em relação às ferritas

de estrutura espinélio, as condições de síntese das ferritas hexagonais são mais extremas, com temperaturas de calcinação na faixa de 1000 a 1400 °C (XIA *et al.,* 2019; TÖPFER *et al.,* 2015; XIA *et al.,* 2013; DINIZ *et al.,* 2020).

3.6.2 Método de obtenção das ferritas

Diversos métodos vêm sendo utilizados para síntese de ferritas, tais como co-precipitação, sol-gel, hidrotermal e combustão (GHAHFAROKHI *et al.,* 2020; SHAIKH *et al.,* 2020). Na esfera industrial as ferritas são sintetizadas pelo método convencional de utilização de moinho de bolas, onde os óxidos são misturados e homogeneizados em alta energia (SHAIKH *et al.,* 2020; TATARCHUK *et al.,* 2017).

3.6.2.1 Método de Co-precipitação

O método por co-precipitação consiste em um processo de síntese que permite a obtenção de partículas uniformes com a vantagem de ser econômico e de demandar pouco tempo de execução. Neste método, as soluções aquosas dos cátions divalentes e trivalentes dos metais precursores são misturadas em uma determinada razão molar (TATARCHUK *et al.,* 2017). Nas ferritas, geralmente sais solúveis contendo Fe^{3+} são utilizados como fonte do cátion trivalente (SHAIKH *et al.,* 2020). O processo é conduzido em meio alcalino com a necessidade de se ajustar e controlar o pH utilizando geralmente amônia ou solução de hidróxido de sódio. Em seguida, a mistura é agitada na presença ou ausência de calor e o material obtido, após secagem, é calcinado em temperaturas na faixa de 500-1000 °C para obtenção de fases puras das ferritas (SHAIKH *et al.,* 2020; NETO, 2016).

3.7. Planejamentos Experimentais

O planejamento experimental de um sistema ou processo consiste na realização de uma série de testes, conhecidos também por observações, no qual se visa obter informações a respeito de quais fatores (variáveis) influenciam um determinado sistema (MONTGOMERY, 2017; WAGNER JR *et al.,* 2014). Os fatores podem ser definidos quantitativamente ou qualitativamente e sua intensidade é denominada de nível do fator (MONTGOMERY, 2017). Um processo ou sistema pode ser definido como uma combinação de fatores controláveis e incontroláveis, bem como três princípios básicos são necessários quando se deseja realizar um planejamento experimental.

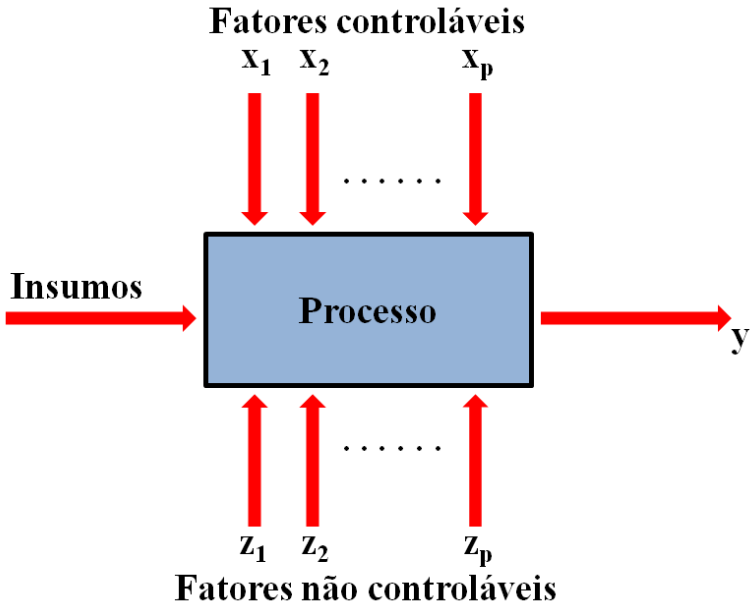
1) Aleatoriedade da realização dos testes, uma vez que os métodos estatísticos requerem que as variáveis sejam aleatoriamente distribuídas de forma independente (MONTGOMERY, 2017; WAGNER JR *et al.*, 2014).

2) Replicação de testes, uma vez que estas refletem as fontes de variabilidade em execução subsequente de testes quanto variabilidades intrínsecas aos testes (MONTGOMERY, 2017; WAGNER JR *et al.*, 2014).

3) Técnica de blocagem para melhorar a precisão dos experimentos, uma vez que a adoção desta técnica diminui a interferência nas respostas experimentais transmitida por fatores existentes (MONTGOMERY, 2017; WAGNER JR *et al.*, 2014).

A Figura 19 mostra uma relação entre os fatores controláveis e incontroláveis em um sistema ou processo.

Figura 19 – Modelo de sistema ou processo.



Fonte: (Adaptado de MONTGOMERY, 2017).

3.7.1 Planejamentos Experimentais Fatoriais

Os planejamentos experimentais fatoriais, criados por Fisher e Yates, em 1926 na Estação Experimental de Rothamsted na Inglaterra, consistem em planejamentos nos quais as combinações possíveis de níveis dos fatores (variáveis) são observadas (MONTGOMERY, 2017). O efeito causado por um fator é definido como a mudança média produzida na saída de um processo devido à alteração do nível deste fator (MONTGOMERY, 2017). A interação

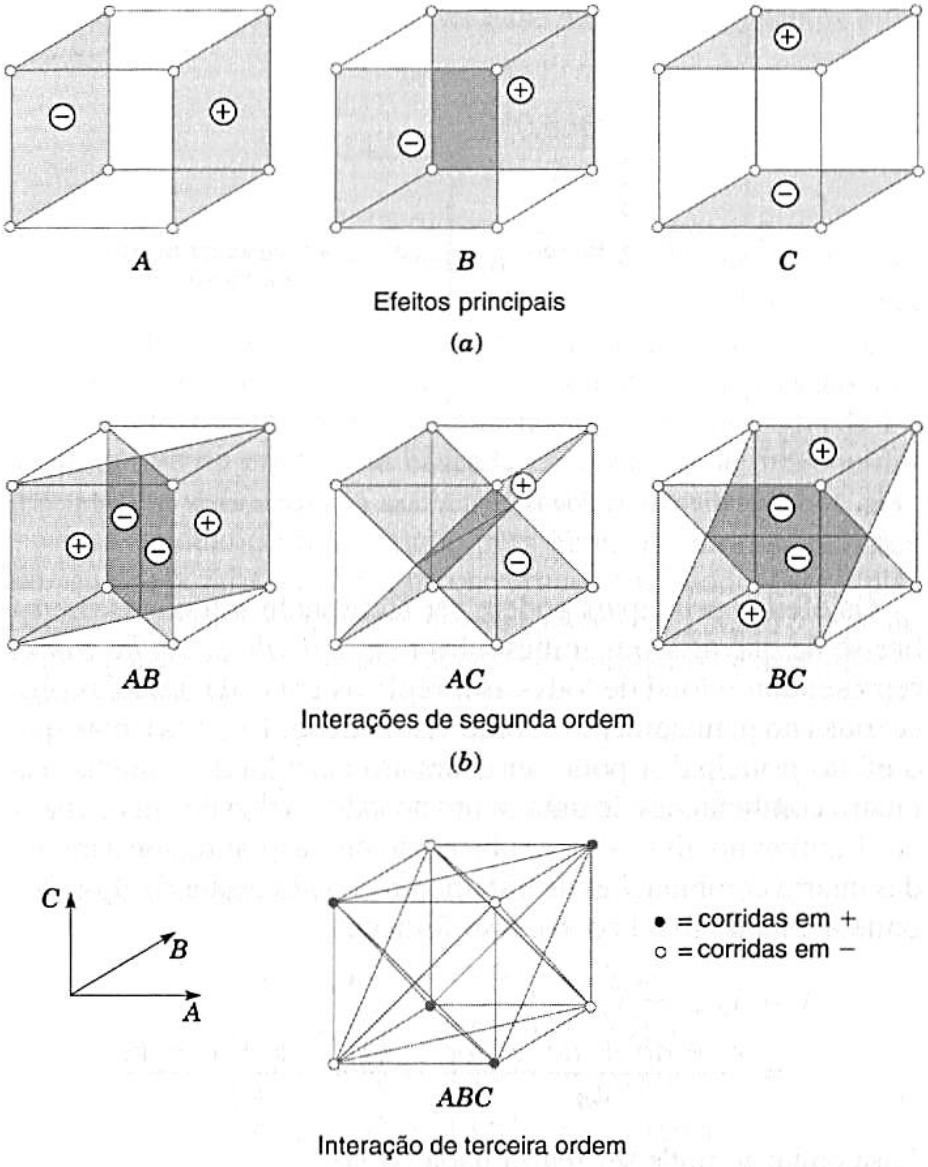
entre fatores ocorre quando o efeito principal de um fator depende de outro fator e cada fator neste tipo de planejamento assume dois níveis (+ ou –) (MONTGOMERY, 2017).

3.7.1.1 Planejamento fatorial de face centrada 2^k

Os planejamentos fatoriais 2^k são planejamentos de segunda ordem e fornecem o menor número de observações em que k variáveis podem ser estudados em um planejamento fatorial (AHN, 2015). Neste tipo de planejamento há apenas dois níveis para cada fator, sendo geralmente adicionados pontos centrais, a fim de checar a suposição de linearidade entre os níveis de fatores (MONTGOMERY, 2017; WAGNER JR *et al.*, 2014). Além disso, a replicação de pontos centrais possibilita a obtenção de uma estimativa independente para o erro experimental. Os níveis dos fatores, com a adição do nível central, são representados por: -1 (nível inferior), 0 (nível central) e +1 (nível superior) (MONTGOMERY, 2017). Além disso, a combinação de níveis de fatores apenas inferiores e superiores são denominados pontos fatoriais enquanto que a combinação de níveis inferiores ou superiores com o nível central são denominados pontos axiais (MONTGOMERY, 2017; AHN, 2015; WAGNER JR *et al.*, 2014).

Nesse sentido, por exemplo, a representação das interações em um experimento fatorial com três variáveis pode ser representada por uma geometria cúbica em que os vértices do cubo representam os níveis inferiores e superiores das variáveis de estudo (MONTGOMERY, 2017). Com essa disposição pode se encontrar os efeitos principais, obtidos pelas faces do cubo e as interações entre os fatores obtidos pelas intersecções dos planos, como representado na Figura 20.

Figura 20 – Interpretação geométrica de contrastes correspondendo aos efeitos principais e às interações no planejamento de face centrada 2^3; (a) Efeitos principais; (b) Interações de segunda ordem e (c) Interação de terceira ordem.



Fonte: (SILVEIRA, 2003).

Para verificar as interações existentes entre variáveis de um processo e identificar o valor de uma ou mais variáveis pode ser utilizado técnicas estatísticas, tal como a regressão linear (MAROCO, 2003). A regressão linear pode ser dividida entre a regressão simples e a múltipla, sendo que a regressão múltipla é a mais utilizada, uma vez que são consideradas mais de uma variável independente (MAROCO, 2003). O modelo de regressão linear múltiplo, com *p* variáveis, podem ser analisados quanto a sua qualidade por meio da análise variância (ANOVA) e são representados pela equação 1:

$$Y_1 = \alpha_0 + \sum_{i=1}^{k} \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^{k} \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{i<1}^{k} \alpha_{ij} X_i X_j + e \quad (1)$$

Onde Y_1 é a variável de resposta; α_0 é a resposta no ponto central; α_i é o coeficiente linear de primeira ordem; α_{ij} é o coeficiente linear das interações entre as variáveis; α_{ii} é o coeficiente de segunda ordem e *e* refere-se ao erro puro associado aos experimentos.

3.7.1.2 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância (ANOVA) é um processo de análise que consiste no estudo da influencia dos fatores de um processo. Para que a análise de variância seja considerada válida, algumas pressuposições devem ser obedecidas (MONTGOMERY, 2017, SMALHEISER, 2017):

- Os erros de observação devem ser independentes, ou seja, cada observação obtida deve possuir um erro diferente dos demais (MONTGOMERY, 2017).
- Os erros devem ser normalmente distribuídos, ou seja, devem possuir uma distribuição normal de probabilidade (MONTGOMERY, 2017).
- Os erros devem possuir variância comum, ou seja, todos estimados de um mesmo grupo para que os testes de análise tenham validade. São utilizados geralmente o p–valor e o teste F de Fisher (MONTGOMERY, 2017).

Para verificar se os erros possuem variância comum são consideradas hipóteses a respeito de um determinado grupo. As hipóteses são: nulidade (determina que exista ausência de efeito de tratamentos ou que a diferença entre os tratamentos é não significativa) e alternativa (determina que exista efeito de tratamentos ou que a diferença entre efeito de tratamentos é significativa) (MONTGOMERY, 2017; SMALHEISER, 2017).

O p–valor consiste na possibilidade de se observar um resultado considerando que a hipótese de nulidade seja verdadeira, logo se o p–valor obtido no planejamento experimental tiver um valor superior ao do valor do nível de significância que se deseja obter no planejamento (valor normalmente fixados em 0,01 (1%) ou 0,05 (5%)) a hipótese de nulidade é verdadeira e os efeitos observados no processo são insignificantes. Caso o p–valor seja maior que o valor do nível de significância, os efeitos observados no processo são significantes (MONTGOMERY, 2017; SMALHEISER, 2017).

O teste F é utilizado para comparar variâncias. Após ser calculado, o valor de F é comparado com o valor de F tabelado, de acordo com o nível de significância escolhido (MONTGOMERY, 2017). Logo, se o valor F calculado for maior que o F tabelado, a hipótese

de nulidade é falsa e os efeitos observados no processo são significantes, enquanto que os efeitos são insignificantes se o valor F calculado for menor que o F tabelado (MONTGOMERY, 2017). O valor F do teste de Fisher é calculado com base na equação 2:

$$\mathrm{F-value} = \frac{\mathrm{MS_{SSR}}}{\mathrm{MS_{SSE}}} \tag{2}$$

Onde MS_{SSR} é a média quadrática da regressão e MS_{SSE} corresponde à média quadrática residual.

3.7.2 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

A metodologia de superfície de resposta pode ser definida como um conjunto de técnica para modelar e analisar problemas nos quais se objetiva estudar como uma variável de resposta é influenciada por outras variáveis presentes no processo (WAGNER, 2014). Geralmente se emprega técnicas de estatística como os modelos de regressão linear, a fim de primeiramente identificar as relações existentes entre as variáveis e posteriormente utilizar a metodologia de superfície de resposta para verificar no espaço n-dimensional as condições ótimas de operação de um determinado processo ou sistema (MONTGOMERY, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

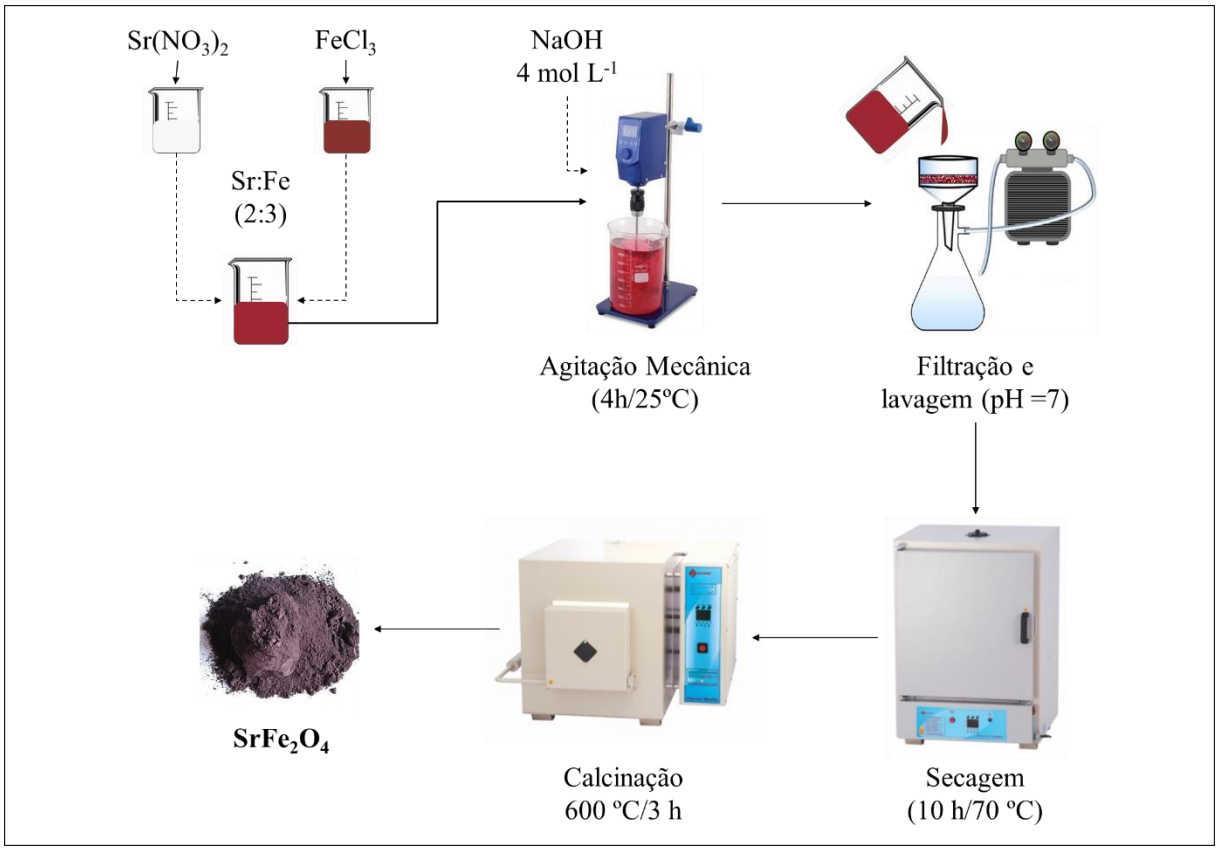
4.1 Materiais e reagentes

No preparo da ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$) foram utilizados o nitrato de estrôncio ($Sr(NO_3)_2$) (Sigma–Aldrich®, 10042–76–9), Cloreto de ferro III ($FeCl_3$) (Isofar®, 7705–08–0), ácido clorídrico (HCl) 37,0% (VETEC ®, 7647–01–0) e o hidróxido de sódio (NaOH) 97,0% (Dinâmica®, 1310–73–2). No preparo do catalisador, foram utilizados o heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4.H_2O$) (Dinâmica®, 12054–85–2). Além disso, o ácido clorídrico (HCl) 37,0% (VETEC®, 7647–01–0) foi utilizado na determinação da acidez superficial dos catalisadores. O heptadecanoato de metila 99,0% (Sigma-Aldrich®, 1731–92–6) e o heptano (Êxodo®, 142–85–5), foram empregados na determinação de teor de éster do biodiesel. O álcool etílico 99,8% (VETEC®, 64–17–5) foi utilizado na etapa de lavagem do catalisador. Nas reações de transesterificação foi utilizado o álcool metílico (CH_3OH) 99,8% (VETEC®, 67–56–1), bem como o óleo residual de fritura, coletado junto ao restaurante da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.2 Síntese da Ferrita de Estrôncio ($SrFe_2O_4$)

A ferrita de estrôncio foi preparada pelo método de co-precipitação de acordo com os procedimentos estabelecidos nos estudos de Vinosha e colaboradores (2018) e Zhang e colaboradores (2016), com pequenas adaptações. Em um procedimento típico, a massa requerida de $FeCl_3$ foi dissolvido em 120 mL de água sob agitação mecânica. Em seguida, a massa de $Sr(NO_3)_2$ foi adicionada à mistura na proporção mássica de 2:3 de Sr^{+2} para Fe^{+3}. Após, adicionou-se lentamente solução de NaOH (4,0 mol L^{-1}) até que a mistura atingisse pH=12. Após a estabilização do pH, a mistura foi mantida sob agitação mecânica por 4 h à temperatura ambiente. Em seguida, o precipitado marrom formado foi lavado com água destilada sob filtração à pressão reduzida para remoção de impurezas até a água de lavagem apresentar pH=7. Finalmente, o material filtrado foi seco em estufa a 70 °C por 12 h e calcinado a 600 °C por 3 h (taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1}), a fim de obter a $SrFe_2O_4$. O Fluxograma da síntese da ferrita de estrôncio está presente na Figura 21.

Figura 21 – Fluxograma da síntese da ferrita de estrôncio.

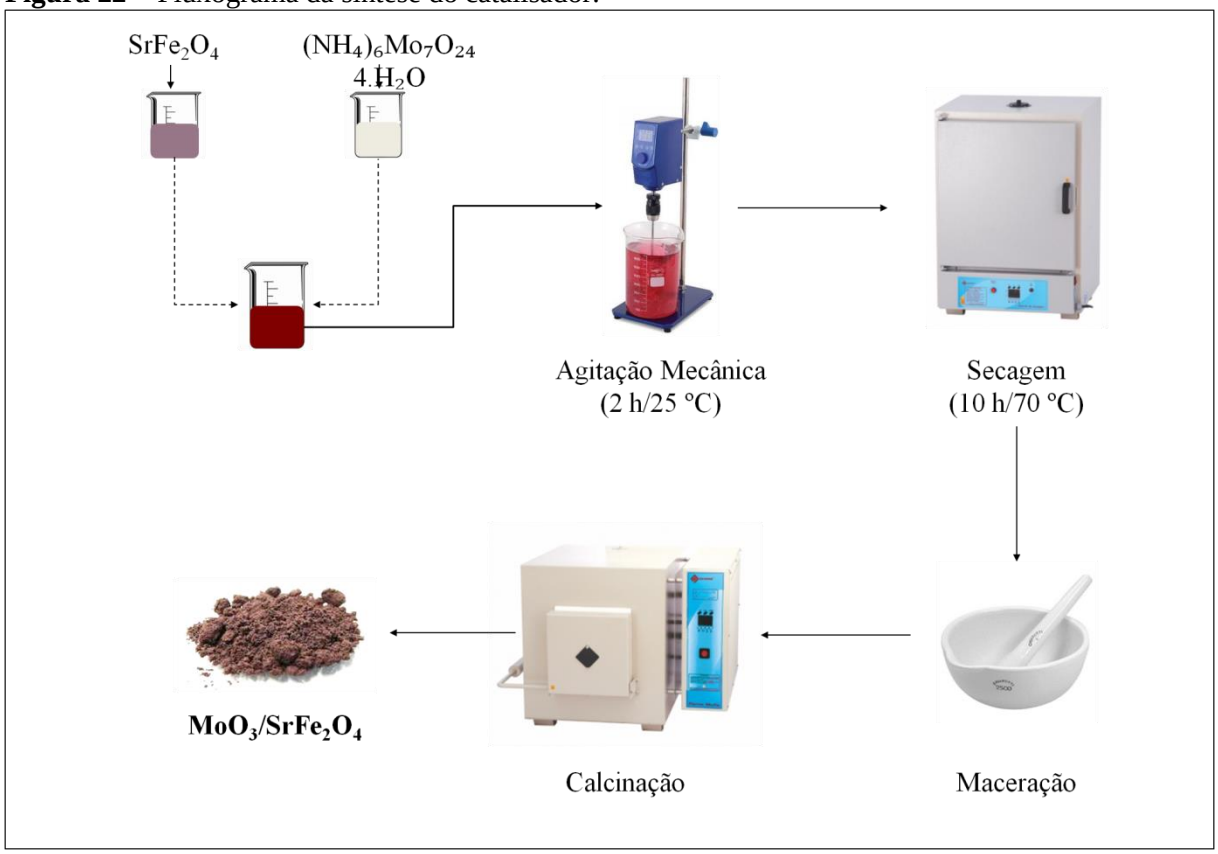


Fonte: Autor.

4.3 Síntese do catalisador $MoO_3/SrFe_2O_4$

O catalisador heterogêneo ácido magnético foi preparado pelo método de impregnação via úmida de acordo com o procedimento proposto por Mohebbi e colaboradores (2020). Neste método, a massa de $SrFe_2O_4$ foi dispersada em um béquer contendo 50 mL de água destilada, ao qual adicionou-se heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4.H_2O$), na quantidade que permitisse obter concentrações de 20, 25, 30, 35 e 40% do metal molibdênio na composição final do catalisador. Em seguida, a mistura foi mantida sob agitação mecânica por 2 h à temperatura ambiente, e após, o material foi seco em estufa à 70 °C por 10 h, seguida de calcinação nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C por tempos de 2, 3, 4, 5 e 6 h. Os catalisadores sintetizados foram denominados como *x*–$MoO_3/SrFe_2O_4$–*y*/*z*, em que *x* é a dosagem do metal molibdênio e *y* e *z* são temperatura e tempo de calcinação, respectivamente. O Fluxograma da síntese do catalisador está presente na Figura 22.

Figura 22 – Fluxograma da síntese do catalisador.



Fonte: Autor.

4.4 Caracterização físico-química do óleo de fritura

O processo de caracterização físico-química do óleo de fritura foi realizado no Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) e no Laboratório de Óleos da Amazônia (LOA) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.4.1 Composição do óleo de fritura

O método oficial da AOCS Ce 1-62, (AOCS, 2001), bem como o cromatógrafo Shimadzu 2010 equipado com auto injetor e Detector de Ionização de Chama (FID) com coluna capilar TG-WAXMS de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25µm de filme foram utilizados para determinar a composição em ácidos graxos do óleo de fritura.

4.4.2 Índice de acidez

O método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2001), foi utilizado para determinar o índice de acidez do óleo utilizado. Por meio da Equação 3, o índice de acidez foi determinado com a unidade de mg KOH g^{-1}.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(V_A - V_B).C.56,1}{m_A} \quad (3)$$

Onde:

V_A – volume de KOH usado na titulação da amostra, mL;

V_B – volume de KOH usado na titulação do branco, mL;

C – concentração da solução de KOH, mol L^{-1};

m_A – massa da amostra, g.

4.4.3 Índice de saponificação

No índice de saponificação é determinada a quantidade de base necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra. A unidade deste parâmetro é miligramas de KOH exigidos para saponificar 1,0 g de amostra do óleo. Foram utilizados o método oficial AOCS Cd 3-25, (AOCS, 2001), e a Equação 4 a seguir.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{(V_B - V_A).C.56,1.}{m_A} \quad (4)$$

Onde:

V_A – volume de HCl 0,5 M usado na titulação da amostra, mL;

V_B – volume de HCl 0,5 M usado na titulação do branco, mL;

C – concentração da solução de HCl, mol L^{-1};

m_A – massa da amostra, g.

4.4.4 Viscosidade cinemática

A viscosidade é uma propriedade que determina a resistência de um fluido ao escoamento. Nos óleos, aumenta com o número de átomos de carbono presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos dos triglicerídios e diminui quando aumenta a insaturação, e é também função da geometria da molécula e de sua orientação.

A viscosidade foi determinada segundo o método ASTM D 445, utilizando-se as um viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo N° 520 23). A viscosidade foi calculada pela Equação 5.

$$v = K.t \quad (5)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática, mm^2/s;

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s.

4.4.5 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado de acordo com o método AOCS Ca 2b-38. Por meio da Equação 6, o teor de umidade foi determinado.

$$\text{Umidade}\ (\%) = \frac{\left((M_C + M_A) - M_F\right).100}{M_A} \quad (6)$$

Onde:

M_C – massa do vidro de relógio vazio, g;

M_F – massa do vidro de relógio e da amostra após a secagem, g;

M_A – massa da amostra, g.

4.5 Caracterização da ferrita e do catalisador

4.5.1 Acidez superficial

A acidez superficial do catalisador foi determinada por meio da Equação 7 do método de Boehm com adaptações (BOEHM, 1994). Neste método 0,1 g do catalisador $MoO_3/SrFe_2O_4$ foi colocado em 20 mL de solução padrão de NaOH (0,1 mol L^{-1}) e agitado por 4 h à temperatura ambiente. Após, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi titulado com solução padrão de HCl (0,1 mol L^{-1}) utilizando fenolftaleína como indicador. A caracterização foi realizada no Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

$$\text{Acidez superficial}\ (\text{mmol}\ H^+\ g^{-1}) = \frac{\left(\left(\frac{M_b\,.\,V_b}{M_A}\right) - V_T\right)}{m_A.\,M_A} \quad (7)$$

Onde:

M_b – Concentração da solução alcalina utilizada, mol L^{-1};

M_A – Concentração da solução ácida utilizada, mol L^{-1};

V_T – Volume utilizado na titulação, mL.

m_A – massa da amostra, g.

4.5.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As análises termogravimétricas (TG/DTG) do heptamolibdato de amônio, da $SrFe_2O_4$ calcinada e não calcinada e do catalisador não calcinado foram realizadas em equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, na faixa de temperatura de 25–800 °C (10 °C min^{-1} de taxa de aquecimento) em atmosfera de ar e utilizando cadinho de alumina. A análise foi realizada no Laboratório de Óleos da Amazônia (LOA) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.5.3 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e $MoO_3/SrFe_2O_4$ foram coletados pelo método do pó em um difratômetro da PANalytical, modelo EMPYREAN. A radiação empregada e o intervalo de escaneamento foram de Cu Kα (1.541874 Å) à 40 KV e 30 mA e $8^{\circ}<2\theta<90^{\circ}$. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.5.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

O $MoO_3/SrFe_2O_4$, MoO_3 e $SrFe_2O_4$ foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT–IR) em um equipamento FTIR Shimadzu modelo IR Prestige-21 na faixa de 400 a 2000 cm^{-1}, utilizando Brometo de Potássio (KBr) como matriz. A análise foi realizada no Laboratório de Espectroscopia vibracional e de Altas Pressões da Universidade Federal do Pará (UFPA).

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia superficial do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e $MoO_3/SrFe_2O_4$ foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio TESCAN, modelo VEGA 3 LMU. A análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA).

4.5.6 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A análise elementar da superfície do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e $MoO_3/SrFe_2O_4$ foi realizada por espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), a partir de um sistema de microanálise modelo AZTec Energy X-Act da marca Oxford, com 129 eV de resolução. A análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará (IFPA).

4.5.7 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

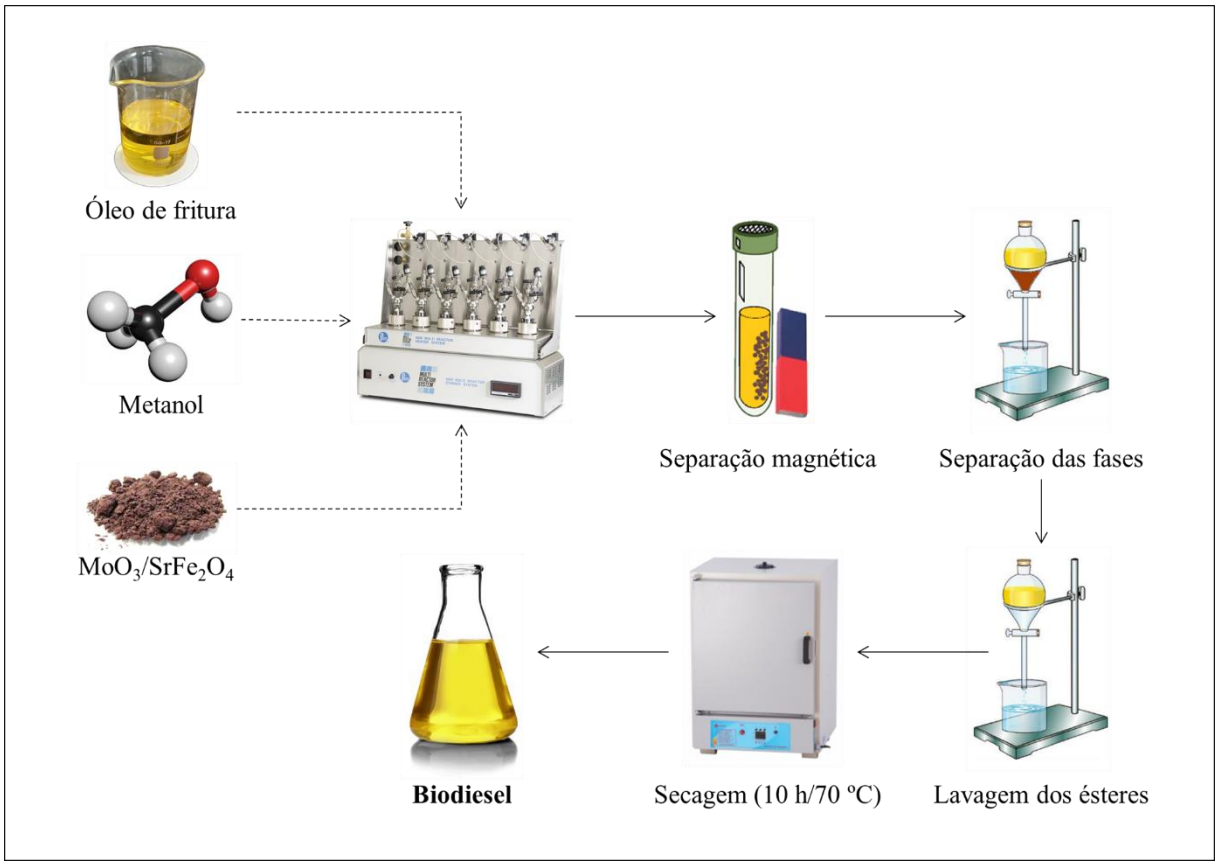
As propriedades magnéticas da $SrFe_2O_4$ e $MoO_3/SrFe_2O_4$ sintetizados neste trabalho foram determinados por meio da técnica de magnetômetro de amostra vibrante (VSM) à 25 ºC e em um campo magnético aplicado de -20.000 a 20.000 Oersted (Oe), a partir de magnetômetro modelo EZ9 da MicroSense. A análise foi realizada no Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

4.6 Síntese do Biodiesel

Na realização da reação de transesterificação utilizou-se um reator PARR 5000 Multireactor com controle de temperatura e agitação fixa em 700 RPM. O óleo de fritura utilizado nos testes catalíticos não passou por pré-tratamentos antes de ser empregado na reação de transesterificação.

O catalisador foi previamente ativado a 120 °C por 1 h em estufa antes do início das reações e separado magneticamente ao final dos testes catalíticos. Mediante a separação do catalisador dos produtos reacionais, iniciou-se as etapas de separação dos produtos (ésteres e glicerol) e purificação da fase éster formada, por meio de lavagem com cerca de cinco porções (~50 mL) de água destilada aquecida à 80 °C a fim de promover a remoção de glicerol residual e álcool não reagido. Após, a água residual proveniente da etapa de lavagem foi removida por meio de secagem da fase éster em estufa a 60 °C por 24 h. Após esta etapa, o biodiesel sintetizado foi armazenado sob-refrigeração e analisado por cromatografia gasosa a fim de determinar o teor de éster. O Fluxograma da síntese do biodiesel está presente na Figura 23.

Figura 23 – Fluxograma da síntese do biodiesel.



Fonte: Autor.

4.6.1 Determinação do teor de éster no biodiesel

Os biodieseis obtidos por meio dos testes catalíticos foram analisados, quanto aos seus teores de ésteres, pelo método de cromatografia gasosa de acordo com metodologia adaptada da European standard EN 14103 proposto por Silva e colaboradores (2007). Para isso, foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu, modelo CG-2010 equipado com auto injetor e Detector de Ionização de Chama (FID) com coluna capilar TG-WAXMS de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,25 µm de filme. O gás Hélio foi utilizado como fase móvel na razão de 1,0 mL min^{-1} e um volume de injeção de 1µL. A temperatura inicial da coluna foi de 170 °C, seguindo uma programação de aquecimento com taxa de 10 °C min^{-1}, até alcançar a temperatura final de 250 °C (mesma temperatura do FID). O teor de éster foi calculado por meio da Equação 8 a seguir.

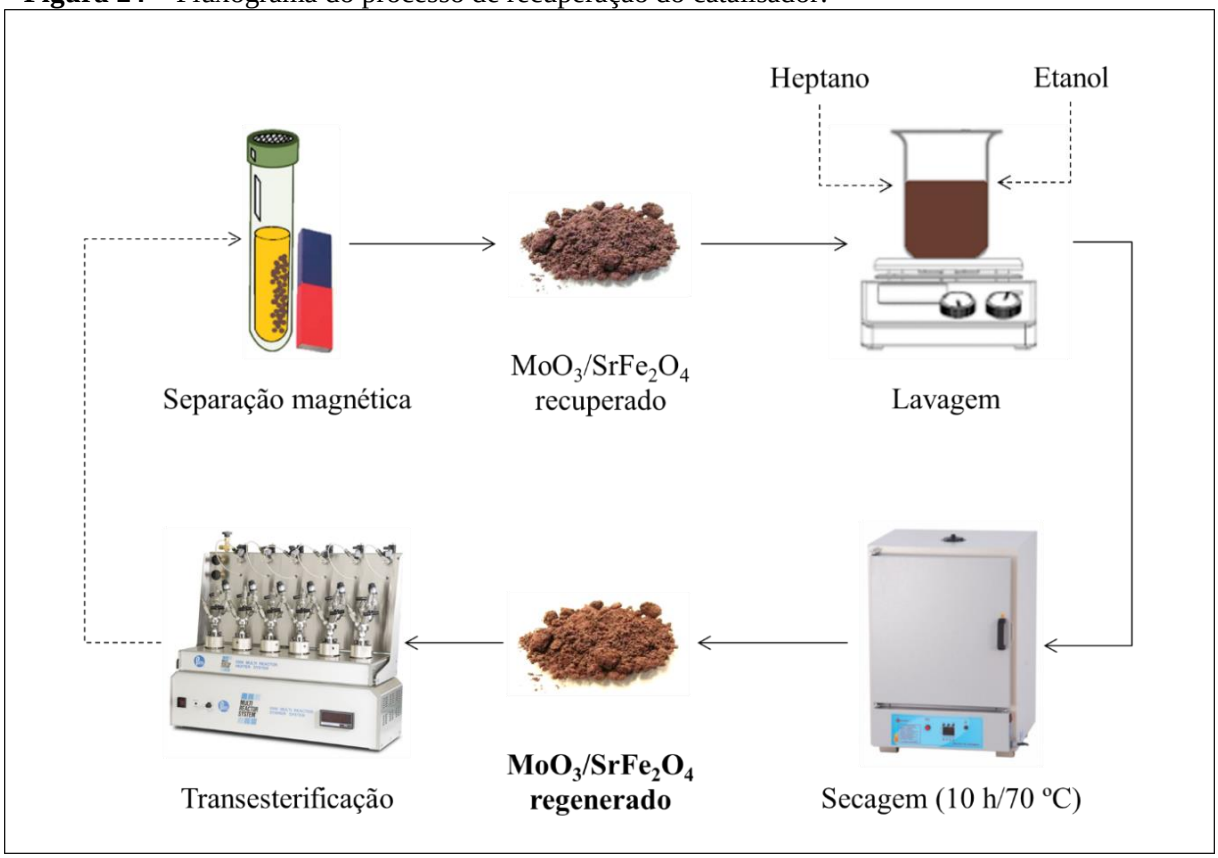
$$Y_1\ (\%) = \frac{(\sum A)}{A_{IS}} + \frac{C_{IS}\ x\ V_{IS}}{m}\ x\ 100 \qquad (8)$$

Onde C_{IS} é a concentração da solução do padrão interno; V_{IS} é o volume da solução do padrão interno utilizado; m é a massa da amostra; A_{IS} é a área do padrão interno e $\sum A$ é a somatória da área dos grupos.

4.7 Recuperação do catalisador

Após os testes catalíticos realizados, o catalisador foi separado dos produtos formados (biodiesel e glicerol) por meio da aplicação um campo magnético, utilizando-se um imã. Em seguida, o catalisador foi lavado com solução 1:1 vol% heptano:álcool etílico por três vezes, para a remoção de resquícios de material orgânico presentes no catalisador. Após, o catalisador foi seco em estufa à 80 °C por 10 h e reempregado posteriormente na reação de transesterificação. O Fluxograma do processo de recuperação do catalisador está presente na Figura 24.

Figura 24 – Fluxograma do processo de recuperação do catalisador.



Fonte: Autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do óleo de fritura

A Tabela 4 a seguir mostra os resultados da composição obtida do óleo de fritura utilizado para a realização dos experimentos neste trabalho.

Tabela 4 – Composição em ácidos graxos do óleo residual de fritura.

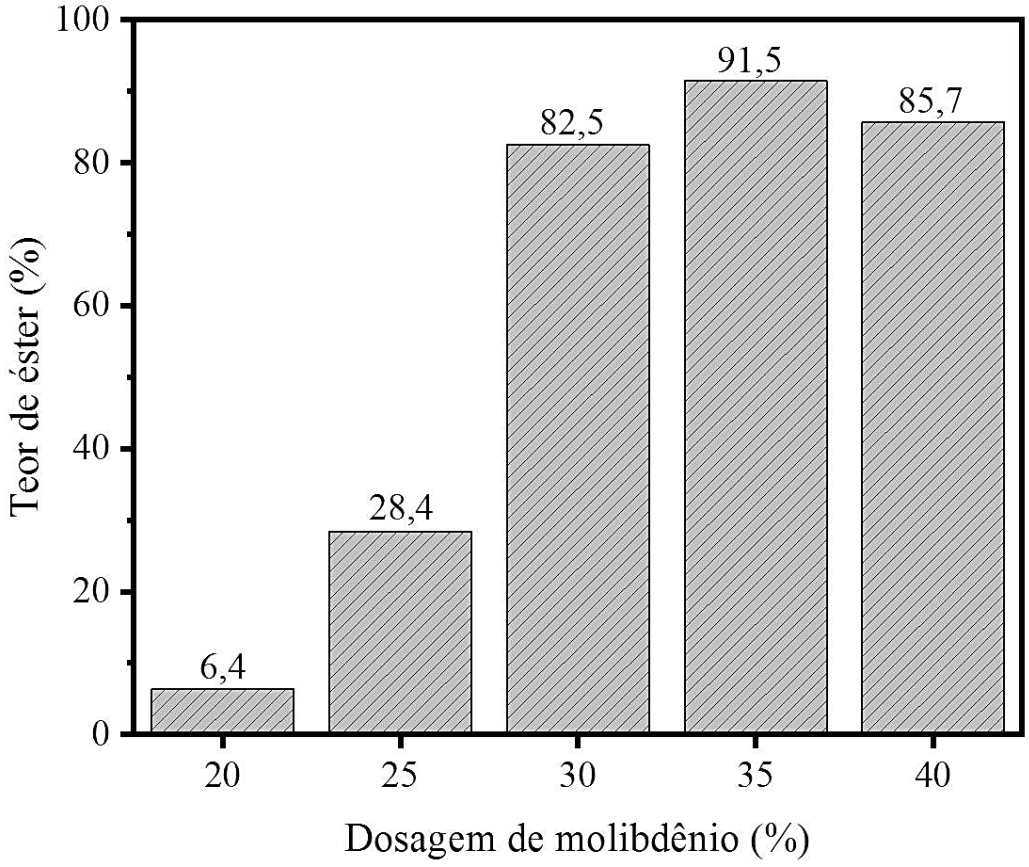
Propriedades	Valor
Composição em ácido graxos (%)	
Palmítico C16:0	12,0
Esteárico (C18:0)	4,2
Oleico (C18:1)	24,5
Linoléico (C18:2)	51,0
Linolênico (C18:3)	6,2
Outros	2,1
Propriedades Físico-químicas	
Índice de acidez, (mg KOH g^{-1})	4,1
Índice de saponificação, (mg KOH g^{-1})	187,1
Viscosidade à 40 °C, (mm^2 s^{-1})	36,4
Teor de umidade (%)	0,2

Com base na Tabela 4, o óleo de soja apresentou 16,2% de ácidos graxos saturados e 81,7% de ácidos graxos insaturados, confirmando a predominância de ácidos graxos insaturados, tais como o Linoleico (51,0%) e Oleico (24,5%) que caracterizam óleo analisado (YAAKOB *et al.*, 2013; YAHYA *et al.*, 2016). Além disso, a respeito das propriedades físico-químicas do óleo residual de fritura utilizado, obteve-se um índice de acidez de 4,1 mg KOH g^{-1}, o que justifica o seu uso em reações de transesterificação ácida, bem como os outros valores estão de acordo com resultados reportados na literatura (FONSECA *et al.*, 2019). Yahya e colaboradores (2016) estudaram a aplicação de um catalisador heterogêneo em reações de transesterificação para a produção de biodiesel, utilizando óleo residual de fritura com acidez de 3,75 mg KOH g^{-1} como matriz oleaginosa. Outro estudo, realizado por Aly e colaboradores (2019), utilizou óleo residual de fritura com acidez de 4,48 mg KOH g^{-1} em reações de transesterificação a fim de estudar as diferenças nas características do biodiesel produzido a partir do óleo de soja antes e após o processo de fritura.

5.2 Influência das condições de síntese do catalisador x–MoO_3/$SrFe_2O_4$–y/z

A qualidade do biodiesel é diretamente influenciada pelas propriedades do material, que por sua vez são influenciados por diversos parâmetros relacionados ao processo de síntese do catalisador empregado na reação de transesterificação. Nesse sentido, a influência da dosagem do metal molibdênio na composição final do catalisador, bem como a temperatura e o tempo de calcinação adotados na preparação do catalisador *x*–MoO_3/$SrFe_2O_4$–*y*/*z* foram avaliados em relação ao teor de éster dos biodieseis sintetizados, como mostra as Figuras 25, 26 e 27. Vale ressaltar que nesta etapa preliminar de testes catalíticos, todas as reações de transesterificação foram realizadas em condições reacionais não otimizadas, considerando a temperatura reacional de 150 °C, razão molar álcool:óleo de 30:1, dosagem de catalisador de 5,0% e o tempo reacional de 3 h.

Figura 25 – Influência da dosagem de molibdênio.



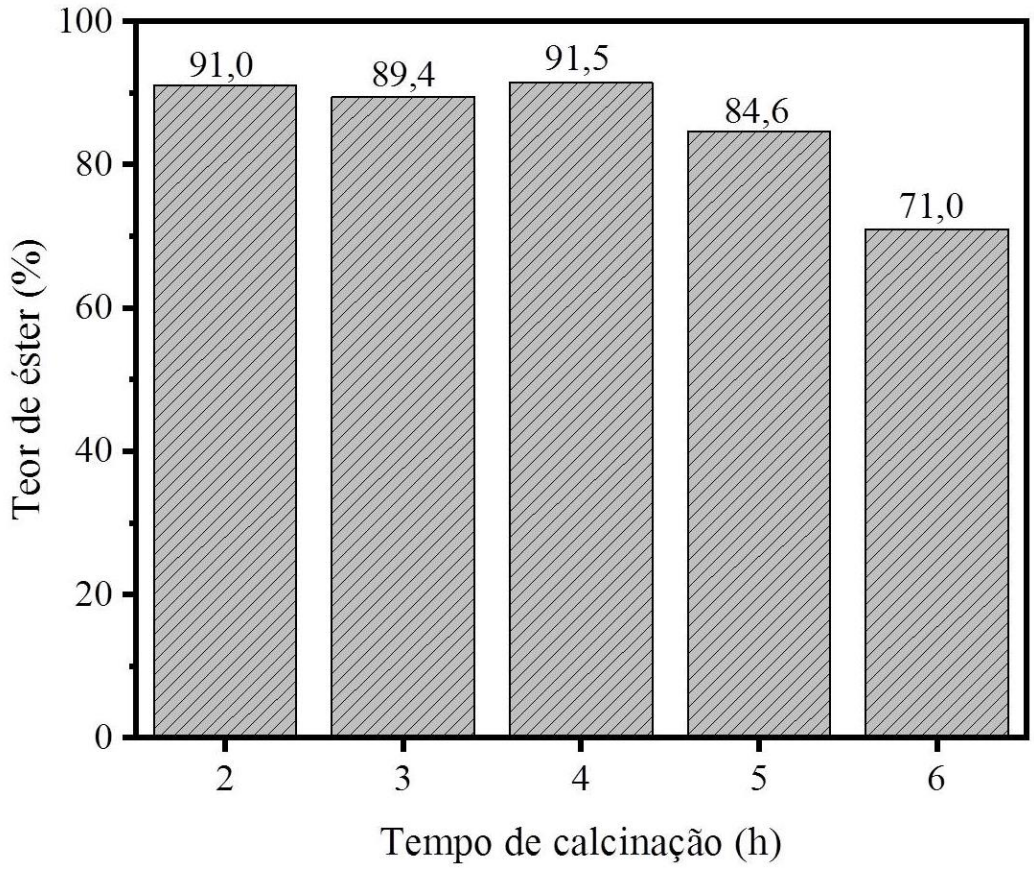
Fonte: Autor.

O teor de éster do biodiesel sintetizado sem o emprego do catalisador (teste em branco) foi de 4,5%. Assim, a magnitude dos valores de teores de ésteres dos biodieseis sintetizados está relacionada diretamente com a atividade catalítica de cada material estudado.

O valor ótimo da dosagem de molibdênio foi determinado a partir da comparação dos valores de teores de ésteres dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação utilizando catalisadores com diferentes concentrações de molibdênio, tais como 20, 25, 30, 35 e 40%. A partir da análise dos dados apresentados na Figura 25, percebe-se que os valores de teor de éster dos biodieseis aumentam à medida que se proporciona uma elevação do percentual de Mo nos catalisadores, alcançado o valor máximo de teor de éster de 91,5% para o biodiesel sintetizado empregando o catalisador com concentração de Mo de 35%.

O efeito dos tempos de calcinação de 2, 3, 4, 5 e 6 h foram investigados e os resultados estão demonstrados na Figura 26. Em relação à influência do tempo de calcinação nos teores de ésteres dos biodieseis obtidos, percebe-se que os maiores valores são alcançados ao processarem as reações de transesterificação utilizando os catalisadores calcinados nos tempos de 2, 3 e 4 h, com teores de ésteres de 91,0%, 89,4% e 91,5%, respectivamente. Assim, o catalisador calcinado à 2 h, ou seja, o menos oneroso ao processo, foi selecionado dentre os demais, uma vez que os biodieseis sintetizados não demonstraram diferenças significativas nas magnitudes dos teores de ésteres analisados.

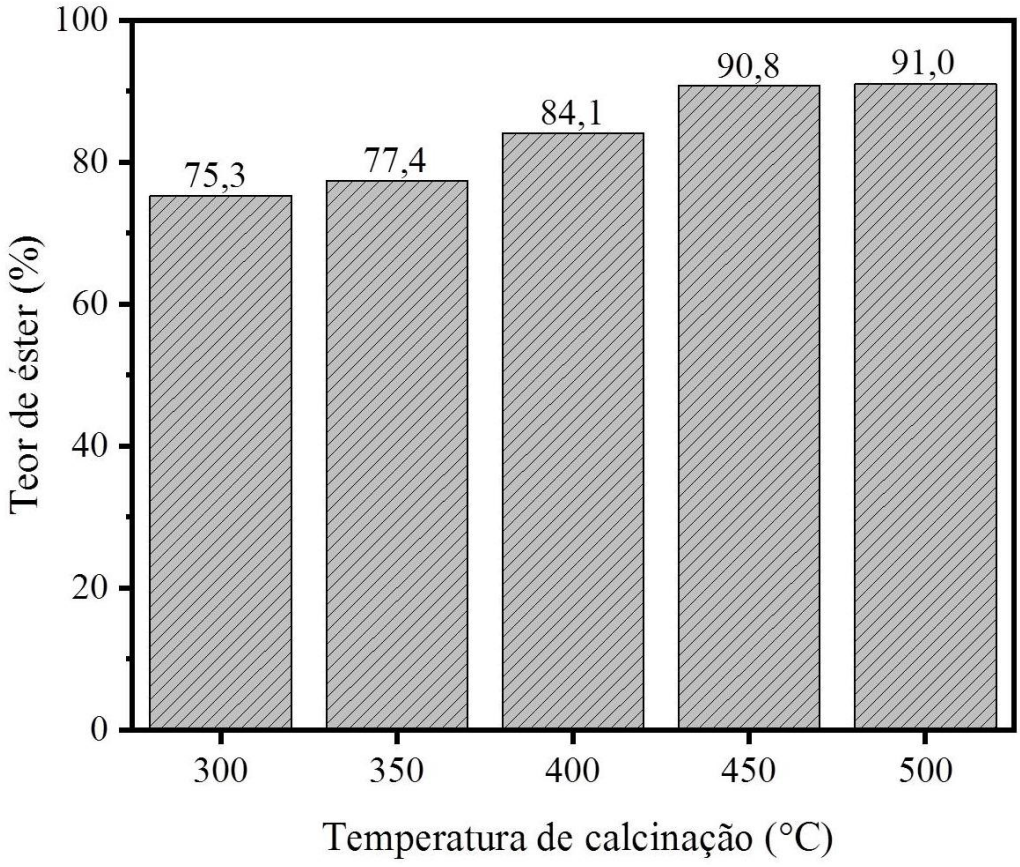
Figura 26 – Influência do tempo de calcinação.



Fonte: Autor.

A influência da temperatura de calcinação sobre o teor de éster dos biodieseis foi investigada analisando as temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500 °C, e os resultados estão presentes na Figura 27. Observa-se que ocorre um aumento do valor de teor de éster à medida que se aumenta a temperatura de calcinação, devido provavelmente ao fato de que a cristalinidade do MoO_3 é importante no processo de transesterificação e é influenciada quando submetida à diferentes temperaturas (PINTO *et al.*, 2019). Os catalisadores calcinados nas temperaturas de 450 °C e 500 °C proporcionaram para os biodieseis produzidos os maiores valores de teores de ésteres de 90,8% e 91,0%, respectivamente. Este fato, sugere não haver diferenças significativas entre ambas as temperaturas de calcinação estudadas, conferindo ao catalisador calcinado à 450 °C a seleção como o que apresentou maior desempenho em relação aos demais.

Figura 27 – Influência da temperatura de calcinação.



Fonte: Autor.

Nesse sentido, o catalisador sintetizado com dosagem de 35% de Mo na composição e calcinado à temperatura e tempo de 450 °C e 2 h, respectivamente, foi selecionado devido apresentar elevado desempenho catalítico na reação de transesterificação, resultando em um

biodiesel com elevado teor de éster, aproximadamente 91,0%. O catalisador selecionado foi nomeado como **35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2**.

5.3 Caracterização físico-química da ferrita $SrFe_2O_4$ e do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2

5.3.1 Acidez superficial

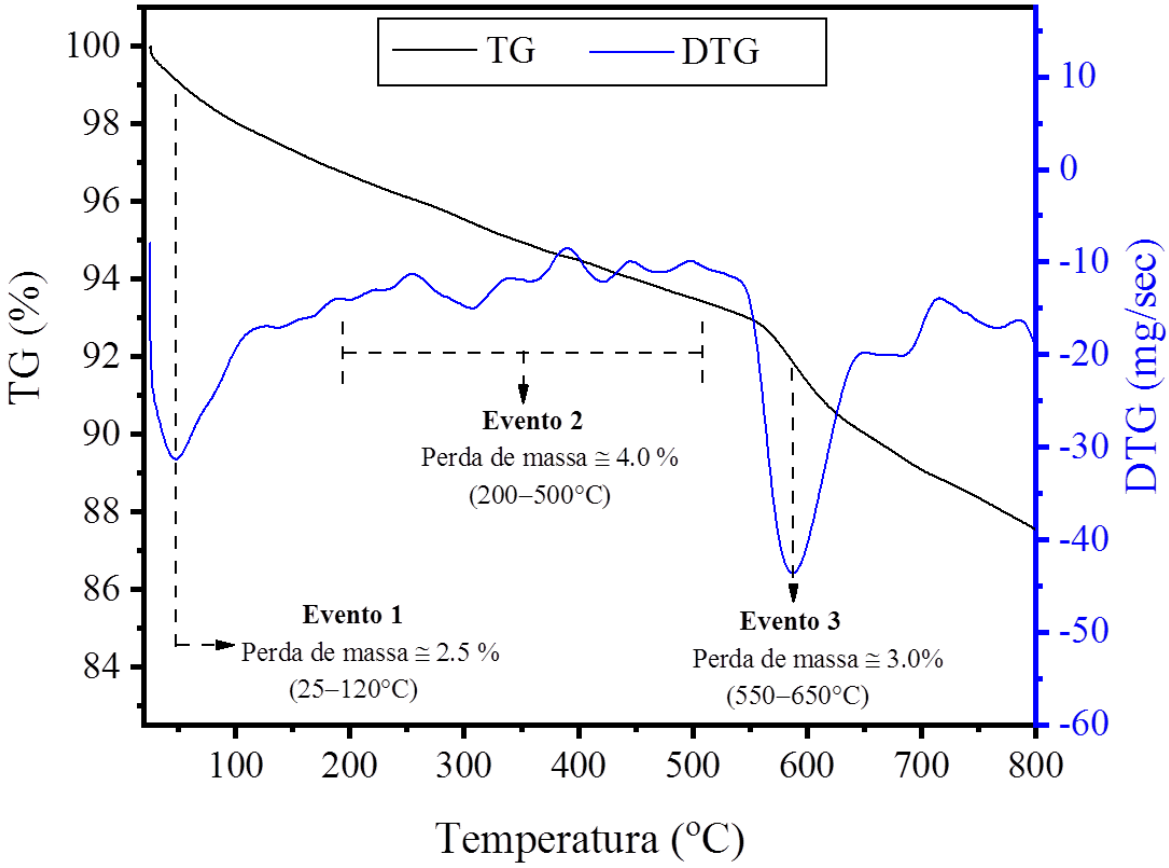
A determinação da acidez superficial do catalisador foi realizada por meio de titulação com NaOH, a fim de identificar os sítios ácidos de Brönsted. O catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 apresentou um valor de 7,12 mmol H^+ g^{-1}, valor cerca de três vezes superior ao valor da acidez superficial do suporte $SrFe_2O_4$ (2,46 mmol H^+ g^{-1}), este fato comprova a presença de MoO_3 no catalisador, uma vez que o aumento da acidez indica a presença de sítios ácidos, decorrentes da acidez de Brönsted referente ao MoO_3 ancorado no suporte, conforme indicado na literatura (ALMEIDA *et al.*, 2014; KITANO *et al.*, 2013). Pinto e colaboradores (2019), no estudo de produção de biodiesel, obtiveram um valor de acidez superficial de 15,7 mmol H^+ g^{-1} para o catalisador heterogêneo MoO_3 utilizado. Outro estudo, realizado por Oliveira e colaboradores (2019), obtiveram um valor de acidez superficial de 7,22 mmol H^+ g^{-1} para o catalisador formado por ácido fosfomolíbdico suportado em aluminossilicato mesoporoso e aplicado na reação de esterificação do eugenol.

5.3.2 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise térmica de amostras sintetizadas é essencial, uma vez que auxilia na otimização do processo de preparação do material, mostrando assim o seu comportamento após ser submetido a diversas temperaturas (WANG *et al.*, 2017). Nesse sentido, foram realizadas análises termogravimétricas TG e DTG, a fim de monitorar o processo de síntese da ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$) e do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2. Além disso, foi analisado a estabilidade térmica da ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$) após a sua formação.

A Figura 28 mostra as curvas de TG e DTG da ferrita de estrôncio ($SrFe_2O_4$) antes da etapa de calcinação.

Figura 28 – TG/DTG da ferrita não calcinada.



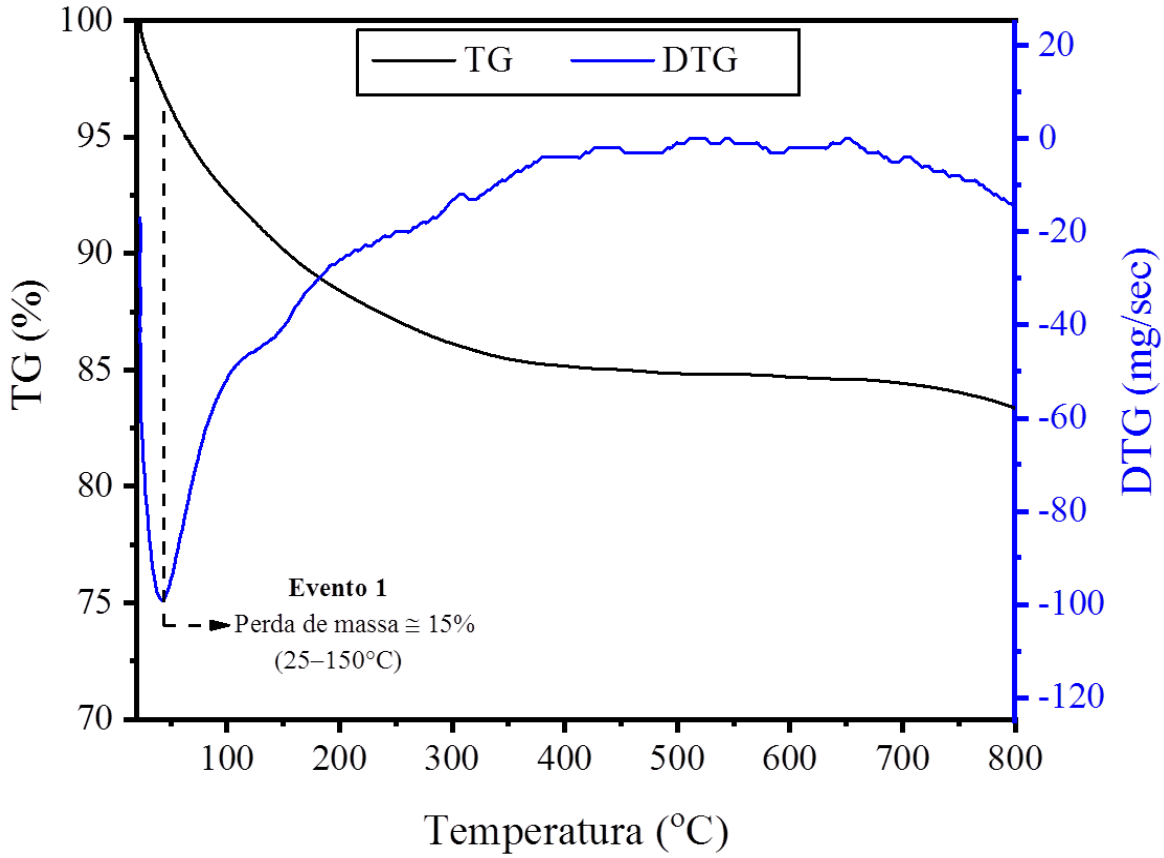
Fonte: Autor.

A partir da análise das curvas de TG e DTG, percebem-se três eventos mais acentuados de perda de massa. O evento 1 de perda de massa identificado, de cerca de 2,5%, na faixa de temperatura de 25–120 °C, pode ser atribuída à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas e estruturais presentes no material. O evento 2, caracterizado por apresentar diversas perdas de massa, totalizando cerca de 4,0%, na faixa de temperatura de 200–500 °C, pode corresponder à eliminação de íons nitratos do precursor e transformação do hidróxido de ferro, formado na etapa de síntese no óxido de ferro (Fe_2O_3) (SALEH, 2002; DAREZERESHKI *et al.*, 2012; DAREZERESHKI, 2011).

O evento 3 de perda de massa, de cerca de 3,0%, na faixa de temperatura de 550–650 °C, corresponde à fase final de formação da ferrita (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2016; SALEH, 2002). A perda de massa identificada após a temperatura de 650 °C deve-se provavelmente à perda de massa de oxigênio do Fe_2O_3, presente no material, uma vez que não ocorreu a formação da fase pura da ferrita $SrFe_2O_4$, como identificado por (difração de raios x) que será discutido no item 5.3.3 (WONG *et al.*, 2014).

A Figura 29 mostram as curvas de TG e DTG da ferrita de estrôncio após a etapa de calcinação.

Figura 29 – TG/DTG da ferrita calcinada.

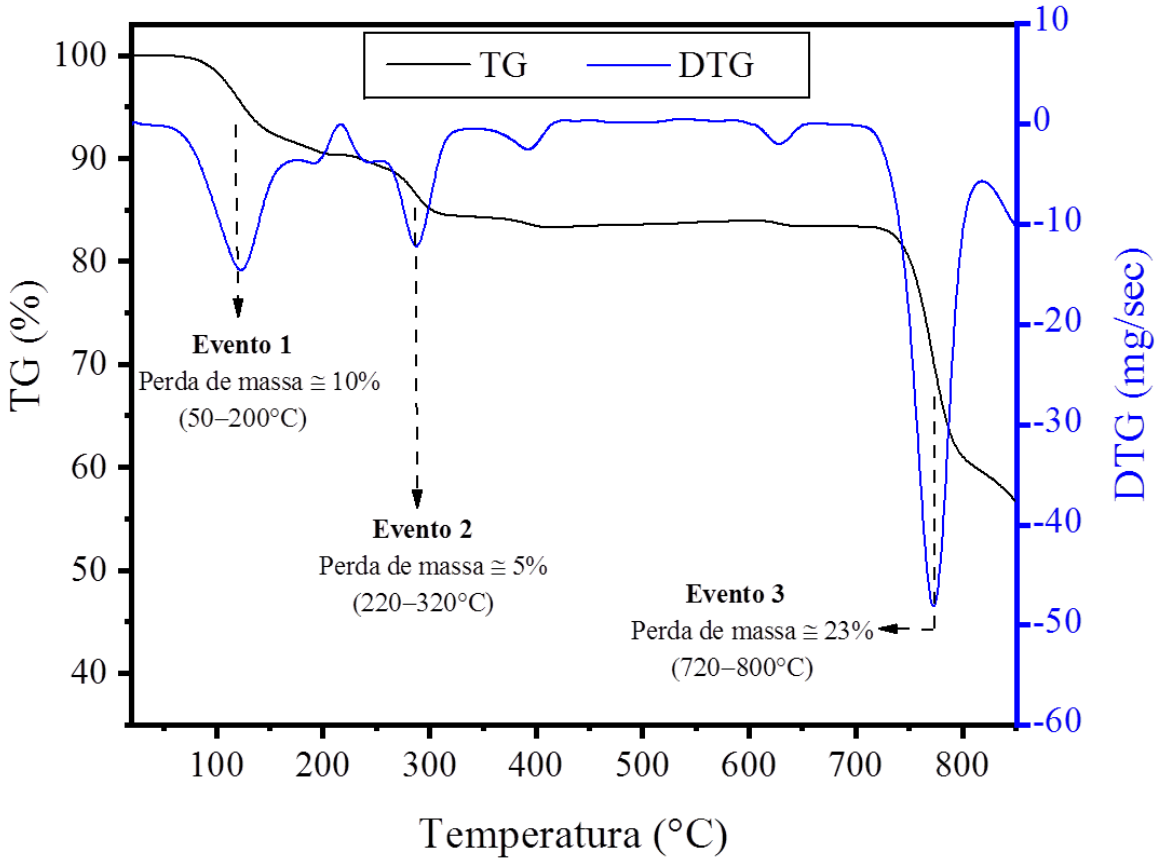


Fonte: Autor.

A partir da análise das curvas de TG e DTG, presentes na Figura 29, percebe-se apenas um evento de perda de massa, referente a aproximadamente 15%, na faixa de temperatura de 25–150 °C, deve corresponder à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas presentes no material. Além disso, não há eventos de perdas de massa para temperaturas entre 350 °C e 750 ºC, o que sugere a estabilidade deste material dentro dessa faixa de temperatura.

A Figura 30 mostra as curvas de TG e DTG do heptamolibdato de amônio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ $4.H_2O$), precursor utilizado para a obtenção do MoO_3.

Figura 30 – TG/DTG do heptamolibdato de amônio.



Fonte: Autor.

A partir da análise das curvas de TG e DTG, percebem-se três eventos principais de perda de massa. O evento 1 de perda de massa, apresentando cerca de 10%, na faixa de temperatura de 50–200 °C, deve corresponder à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas e estruturais presentes no material, além amônia, como mostrado pela equação abaixo (PINTO *et al.*, 2019; CHITHAMBARARAJ *et al.*, 2013; DA SILVA, 2019).

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O \longrightarrow (NH_4)_4Mo_7O_{23}.2H_2O + 3H_2O + 2NH_3$$

O evento 2 de perda de massa, de cerca de 5,0%, na faixa de temperatura de 220–320 °C, corresponde a eliminação de moléculas de água estruturais adicionais e de amônia o que daria início à formação do MoO_3, como mostrado pelas equações abaixo (PINTO *et al.*, 2019; CHITHAMBARARAJ *et al.*, 2013; DA SILVA, 2019).

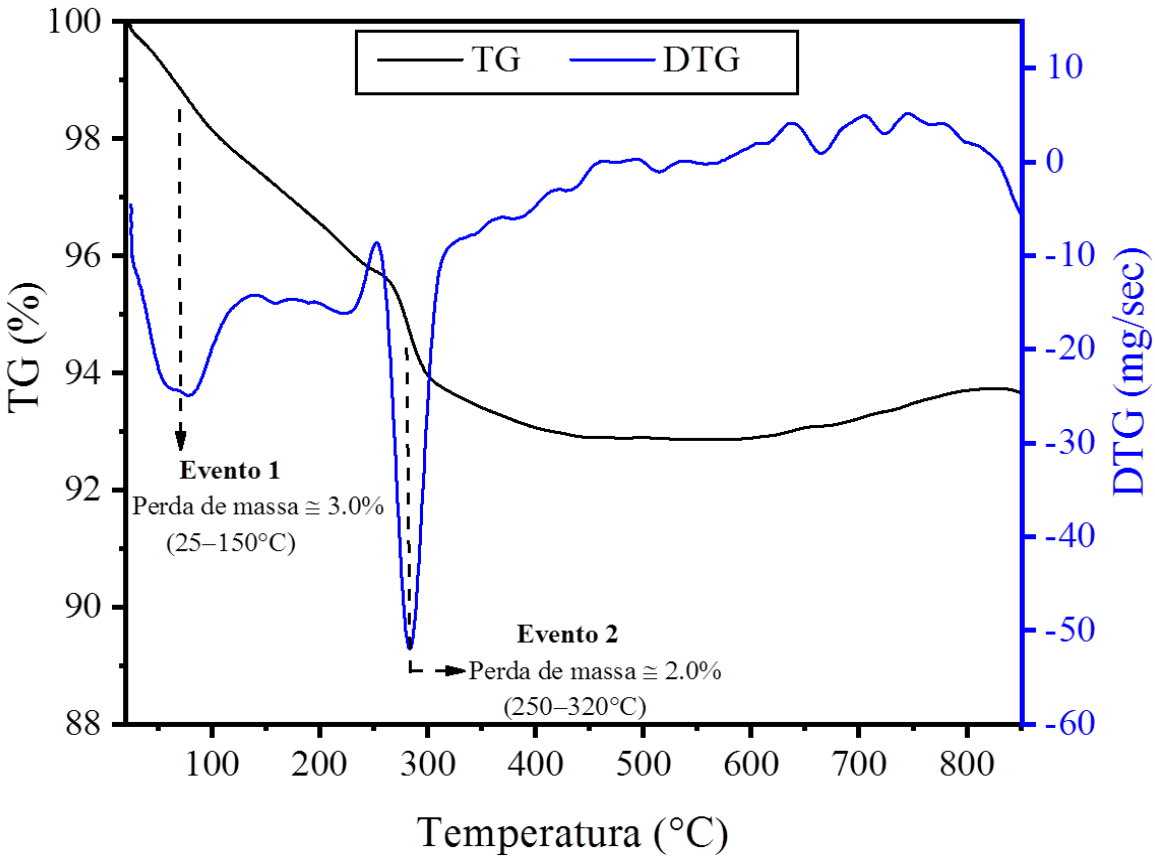
$$(NH_4)_4Mo_7O_{23}.2H_2O \longrightarrow (NH_4)_2Mo_7O_{22}.2H_2O + H_2O + 2NH_3$$

$$(NH_4)_2Mo_7O_{22}.2H_2O \longrightarrow MoO_3 + 3H_2O + 2NH_3$$

O evento 3 de perda de massa, de cerca de 23,0%, na faixa de temperatura de 720–800 °C, corresponde ao ponto de fusão do MoO_3 e vaporização do material (PINTO *et al.*, 2019; CHITHAMBARARAJ *et al.*, 2013; DA SILVA, 2019).

A Figura 31 mostram as curvas de TG e DTG do catalisador antes da sua etapa de calcinação. A partir da análise das curvas de TG e DTG, presentes na Figura 31 percebem-se dois eventos principais de perda de massa. O evento 1 de perda de massa com cerca de 3,0%, na faixa de temperatura de 25–150 °C, é atribuída à eliminação de moléculas de água adsorvidas e estruturais além de amônia, enquanto a perda de massa no evento 2, de cerca de 2%, na faixa de temperatura de 250–320 °C, deve-se a eliminação de moléculas de água estruturais adicionais e amônia, devido a formação do MoO_3 (PINTO *et al.*, 2019; CHITHAMBARARAJ *et al.*, 2013). Na faixa de 350 – 700 ºC não há a presença de perda de massa para temperaturas, sugerindo a sua estabilidade dentro dessa faixa de temperatura.

Figura 31 – TG/DTG do catalisador não calcinado.



Fonte: Autor.

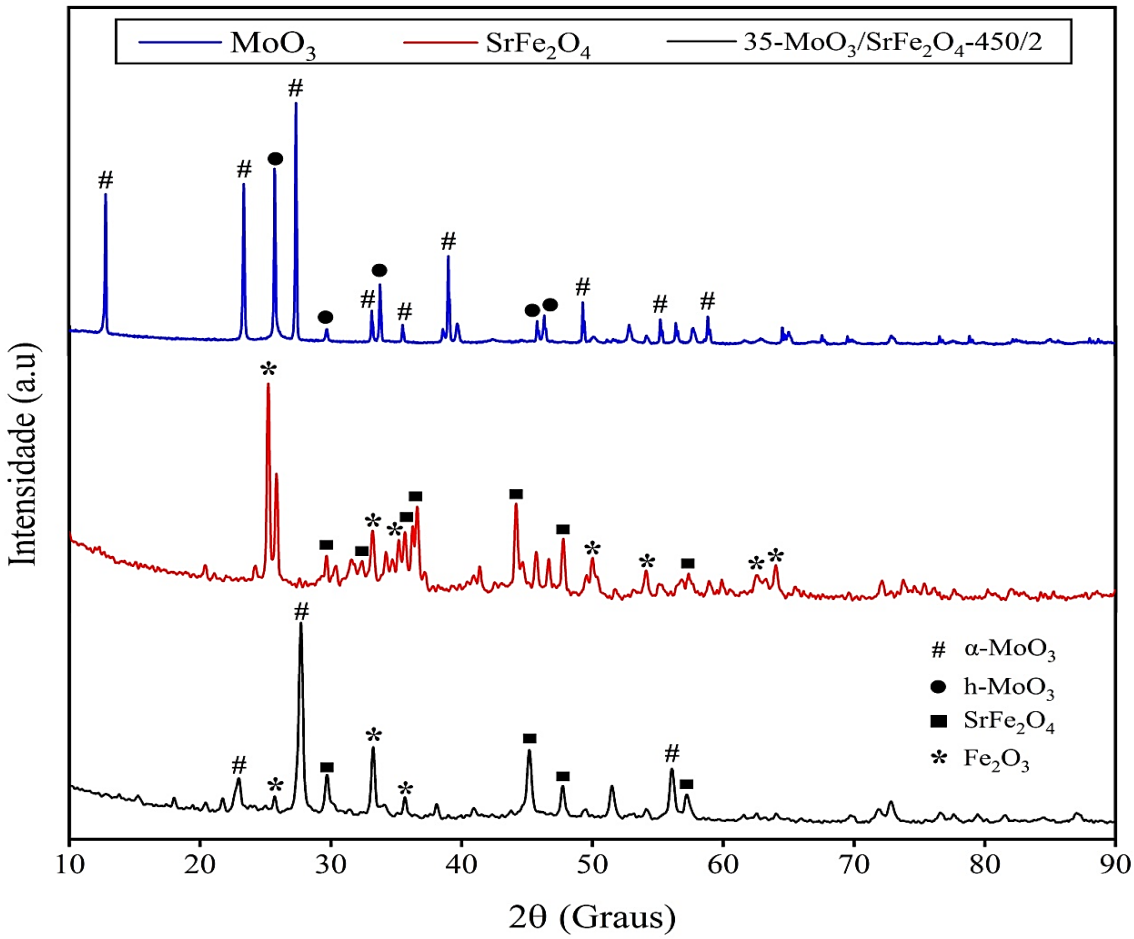
Portanto, pode-se inferir, de acordo com as análises de TG/DTG, que a calcinação da ferrita à temperatura de 600 °C sugere a sua formação e que a calcinação do catalisador à

temperatura de 450 °C, realizada a partir do resultado obtido no estudo da temperatura de calcinação do catalisador (Figura 27), sugere a formação da fase ativa MoO_3. Além disso, de acordo com as análises de TG/DTG, sugere-se que a ferrita de estrôncio é estável termicamente a temperaturas superiores n faixa temperatura entre 350 e 700 ^oC.

5.3.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X para o MoO_3, $SrFe_2O_4$ e catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 são mostrados na Figura 32. O MoO_3 possui duas estruturas polimórficas principais: ortorrômbica (α-MoO_3) e hexagonal (h-MoO_3) (THANGASAMY *et al.*, 2018). Os picos de difração majoritários da estrutura do MoO_3 (Linha azul) referentes à fase hexagonal (h-MoO_3) estão dispostos em 25,7°, 29,7°, 33,7°, 45,8° e 46,3° e à fase ortorrômbica (α-MoO_3) em 12,7°, 22,9°, 27,3°, 33,1°, 35,5°, 39°, 49,2°, 55,2° e 58,8° (THANGASAMY *et al.*, 2018; BABU REDDY *et al.*, 2018).

Figura 32 – Difratogramas de raios X do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2.



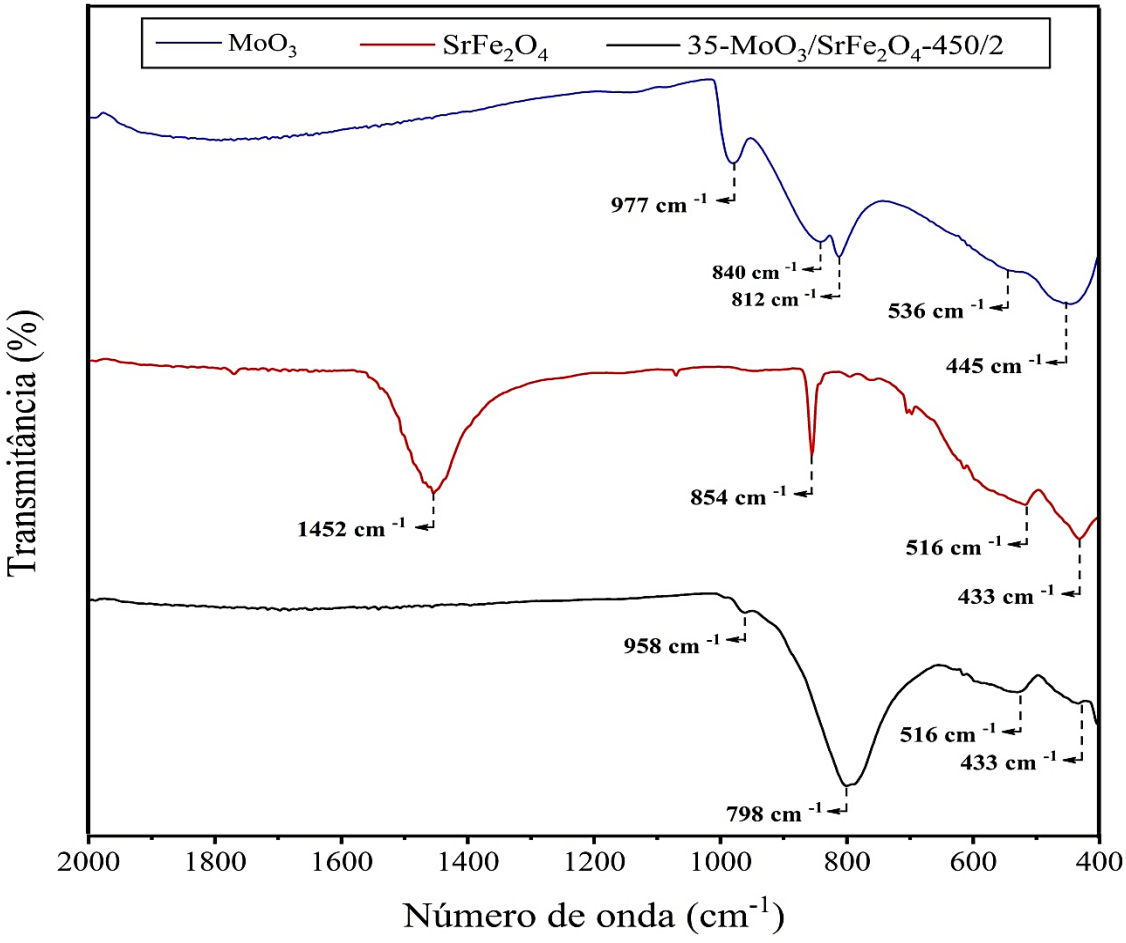
Fonte: Autor.

No difratograma relativo à $SrFe_2O_4$ (Linha vermelha), uma série de picos característicos da $SrFe_2O_4$ são observados em 29,8°, 35,6°, 32,2°, 37°, 44,6°, 47° e 58,3° (PARDESHI *et al.*, 2011; VINOSHA *et al.*, 2018). Além disso, os picos presentes em 25°, 33°, 35°, 49,8°, 54,1°, 62,5° e 64,1° são característicos da estrutura Fe_2O_3 (BAIG *et al.*, 2019). No difratograma do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 (Linha preta), são observados os picos em 22,9°, 27,3° e 55,2° relacionados ao MoO_3, o que confirma o êxito do processo adotado para a obtenção do MoO_3. Além disso, a baixa intensidade dos picos referentes ao MoO_3 no difratograma do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, pode ser explicado pela dispersão desse material no suporte.

5.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros FT–IR para o MoO_3, $SrFe_2O_4$ e catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 são mostrados na Figura 33.

Figura 33 – Espectros de FT–IR do MoO_3, $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2.



Fonte: Autor.

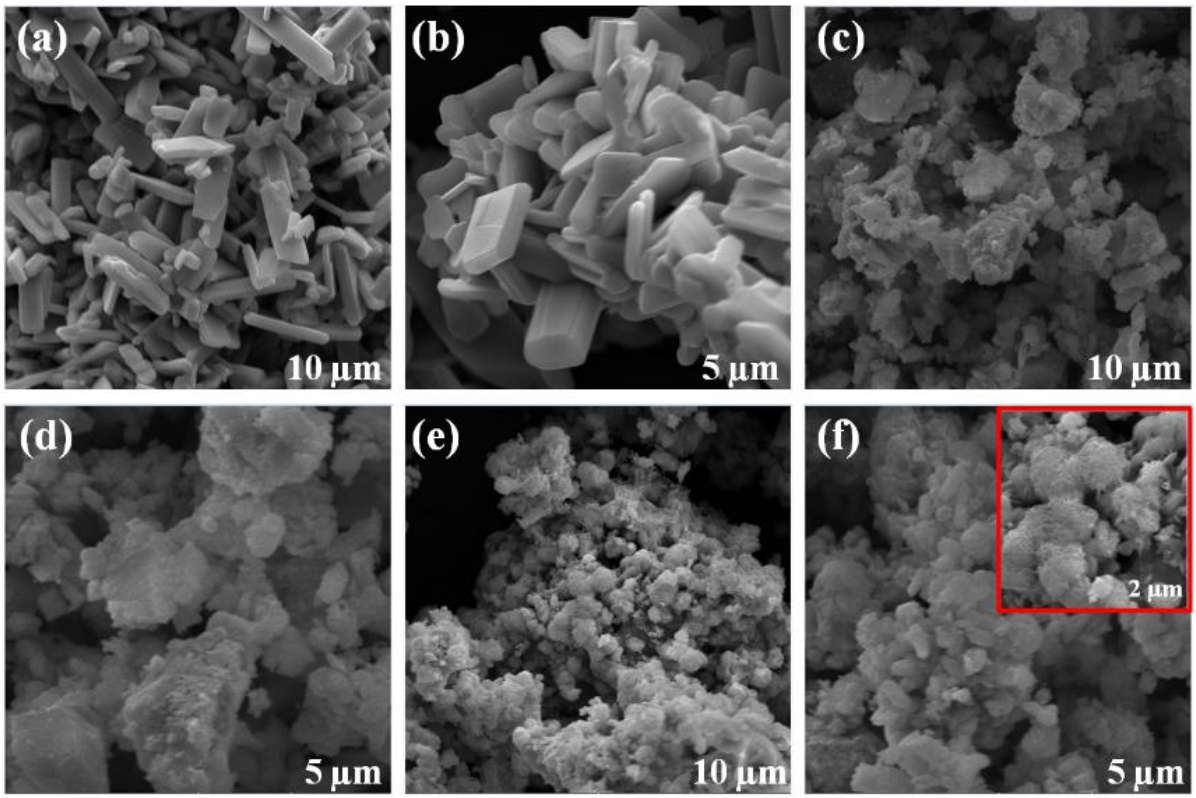
No espectro referente ao MoO_3 (Linha azul), as bandas identificadas em 445 cm^{-1} e 977 cm^{-1} são características da fase hexagonal h-MoO_3 e são referentes aos modos normais de vibração (MNV) de estiramento assimétrico e simétrico, associado à ligação Mo–O–Mo e Mo=O, respectivamente. A banda presente em 536 cm^{-1} é característica da fase ortorrômbica (α-MoO_3) e faz referência ao MNV da interação entre o átomo de oxigênio com três átomos do metal. Além disso, as bandas presentes em 812 cm^{-1} e 840 cm^{-1} são características da fase α-MoO_3 e referem-se ao MNV de estiramento assimétrico associados as ligações Mo–O–Mo (CHITHAMBARARAJ *et al.,* 2011; WONGKRUA *et al.,* 2013; KLINBUMRUNG *et al.,* 2011; CHEN *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2013; MARIANSKI *et al.*, 2018).

No espectro referente ao $SrFe_2O_4$ (Linha vermelha) as bandas presentes em 433 cm^{-1} e 516 cm^{-1} são características das ferritas de tipo espinélio e são atribuídas ao MNV associado às ligações entre o metal (Sr e Fe) e o oxigênio presentes nos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente (PARDESHI *et al.,* 2011). Além disso, as bandas presentes em 854 cm^{-1} e 1452 cm^{-1} devem-se ao MNV associado à ligação Fe–O e a deformação angular da ligação O–H devido à presença do grupo –OH na ferrita, respectivamente (SINGH *et al.,* 2017; SALIMI *et al.,* 2019; LIU *et al.,* 2018; DAREZERESHKI *et al.,* 2012). No espectro referente ao catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 (Linha preta), as bandas presentes em 433 cm^{-1} e 516 cm^{-1} são características das ferritas de tipo espinélio e são atribuídas ao MNV associado às ligações entre o metal (Sr e Fe) e o oxigênio presentes nos sítios tetraédrico e octaédrico. Além disso, a banda presente em 798 cm^{-1} e 958 cm^{-1} devem-se, respectivamente, ao MNV de estiramento simétrico e assimétrico referente às ligações Mo=O e Mo–O–Mo. (SINGH *et al.,* 2017; SALIMI *et al.,* 2019; LIU *et al.,* 2018, GHRIB *et al.,* 2019).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV da fase ativa MoO_3, ferrita de estrôncio $SrFe_2O_4$ e do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 são mostradas na Figura 34. Na Figura 34 (a) e Figura 34 (b), as micrografias do MoO_3, sugerem que a fase ativa é composta por aglomerados de hastes com formato característico da fase ortorrômbica (α-MoO_3) (DHAGE *et al.,* 2009). Apesar de estarem presentes as fases ortorrômbica e hexagonal, como identificado pelo DRX, a predominância da fase α-MoO_3 deve-se à magnitude de temperatura utilizada na síntese, uma vez que submetido à temperaturas superiores a 400 °C, ocorre a transição da transformação da fase hexagonal (h-MoO_3) para a fase ortorrômbica (α-MoO_3) (DHAGE *et al.,* 2009).

Figura 34 – Imagens mostrando morfologia do (a) MoO_3 aumentada 5000x, (b) MoO_3 aumentada 10000x, (c) $SrFe_2O_4$ aumentada 5000x, (d) $SrFe_2O_4$ aumentada 10000x, (e) 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 aumentada 5000x e (f) 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 aumentada 10000x.



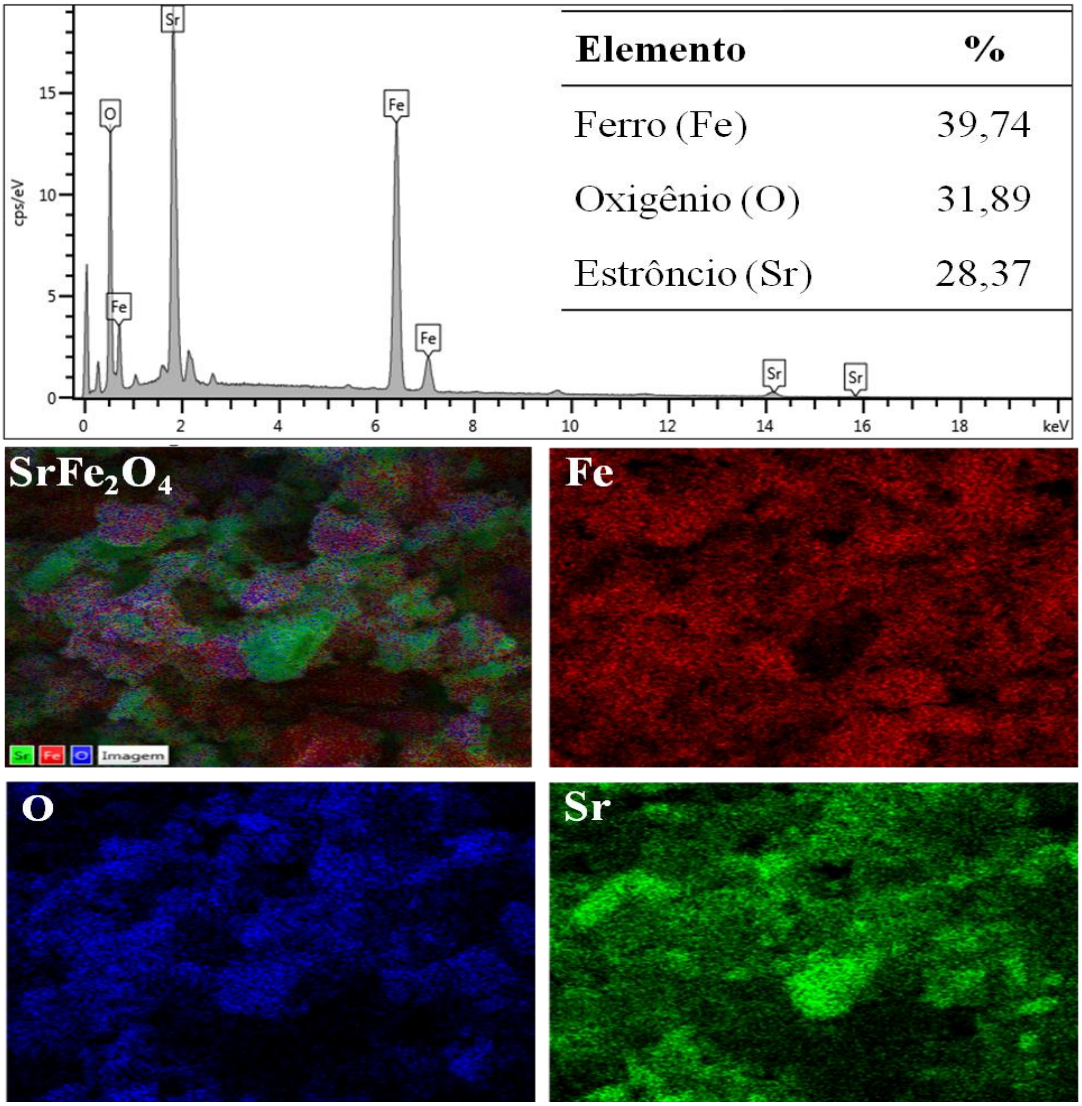
Fonte: Autor.

Nas Figuras 34 (c) e Figura 34 (d), referentes às micrografias da ferrita de estrôncio $SrFe_2O_4$, evidenciam uma intensa e irregular dispersão de conglomerados sem morfologia específica (LIU *et al.*, 2018). Na Figura 34 (e) e Figura 34 (f), referentes às micrografias do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, sugerem a presença de estruturas similares à hastes, características do MoO_3, na superfície da ferrita, evidenciando a efetividade do processo adotado de impregnação do MoO_3 na $SrFe_2O_4$.

5.3.6 Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS)

A Figura 35 apresenta a composição elementar da ferrita de estrôncio sintetizada neste estudo. Verifica-se por meio da composição elementar determinada, que a proporção obtida de Sr^{+2} (28,37%) para Fe^{+3} (39,74%) é coerente com os valores de razão mássica de 2:3 de Sr^{+2} para Fe^{+3} utilizados no processo de síntese da $SrFe_2O_4$.

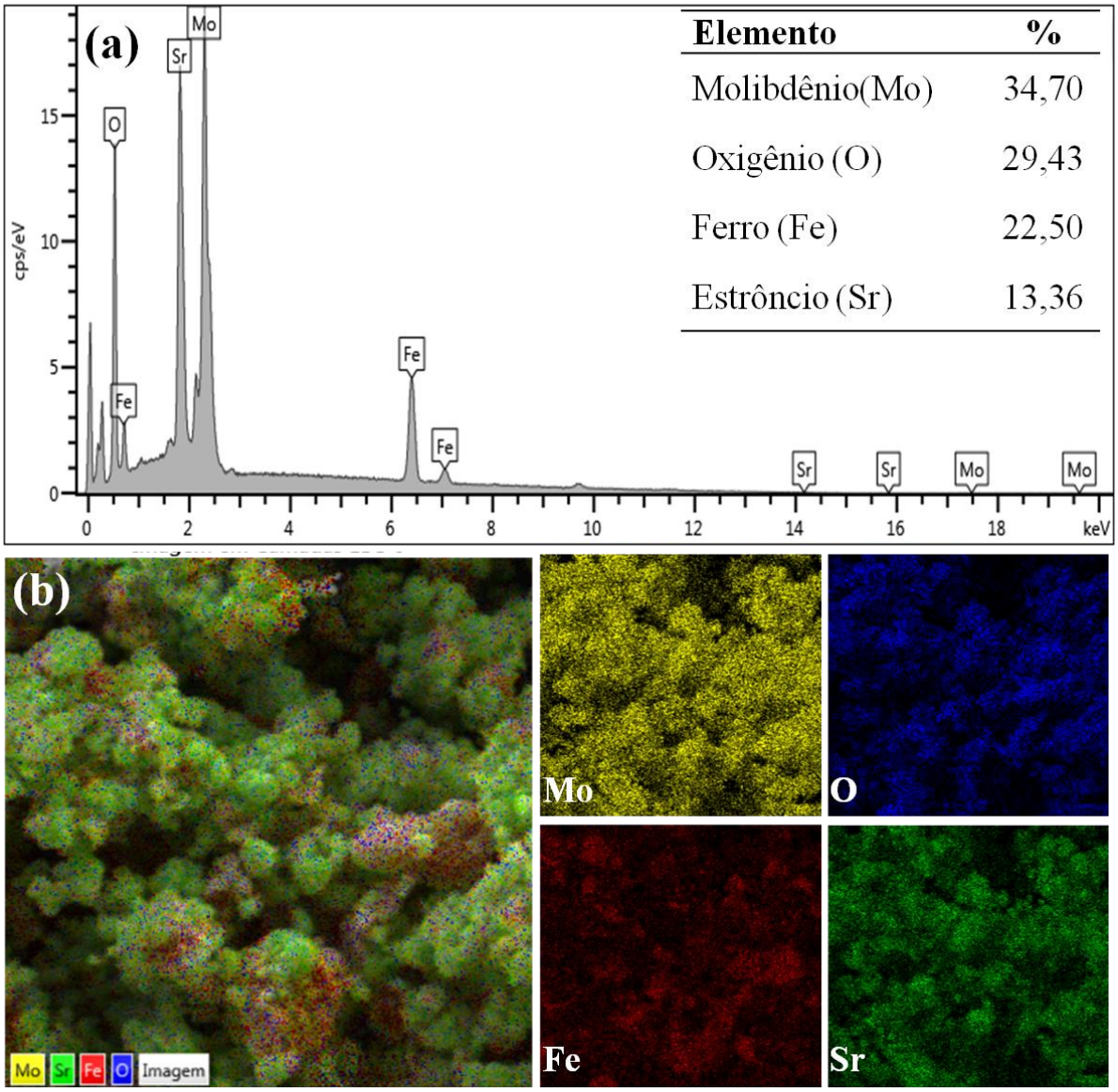
Figura 35 – Composição da $SrFe_2O_4$ e mapa elementar de cada componente da $SrFe_2O_4$.



Fonte: Autor.

A Figura 36 mostra a composição e o mapeamento elementar de superfície do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2. A composição do catalisador, presente na Figura 36 (a), apresenta 34,7% do metal molibdênio (Mo), próximo ao valor de 35% que se desejava inicialmente, o que indica que o processo de impregnação realizado obteve êxito. Além disso, os elementos oxigênio (O), ferro (Fe) e estrôncio (Sr) estão presentes no catalisador nas percentagens de 29,43%, 22,50% e 13,36%, respectivamente. O valor elevado, de 29,43% de oxigênio (O) na composição do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 deve-se ao fato de todos os componentes do catalisador estarem na forma de óxidos.

Figura 36 – (a) Composição do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 e (b) mapa elementar de cada componente do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2.



Fonte: Autor.

Os mapas elementares do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 e de seus componentes, como mostra a Figura 36 (b), sugerem que esses elementos estão dispersos na superfície do catalisador. Além disso, percebe-se a dispersão do molibdênio na superfície da ferrita, o que confirma o êxito do processo de impregnação adotado.

5.3.7 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

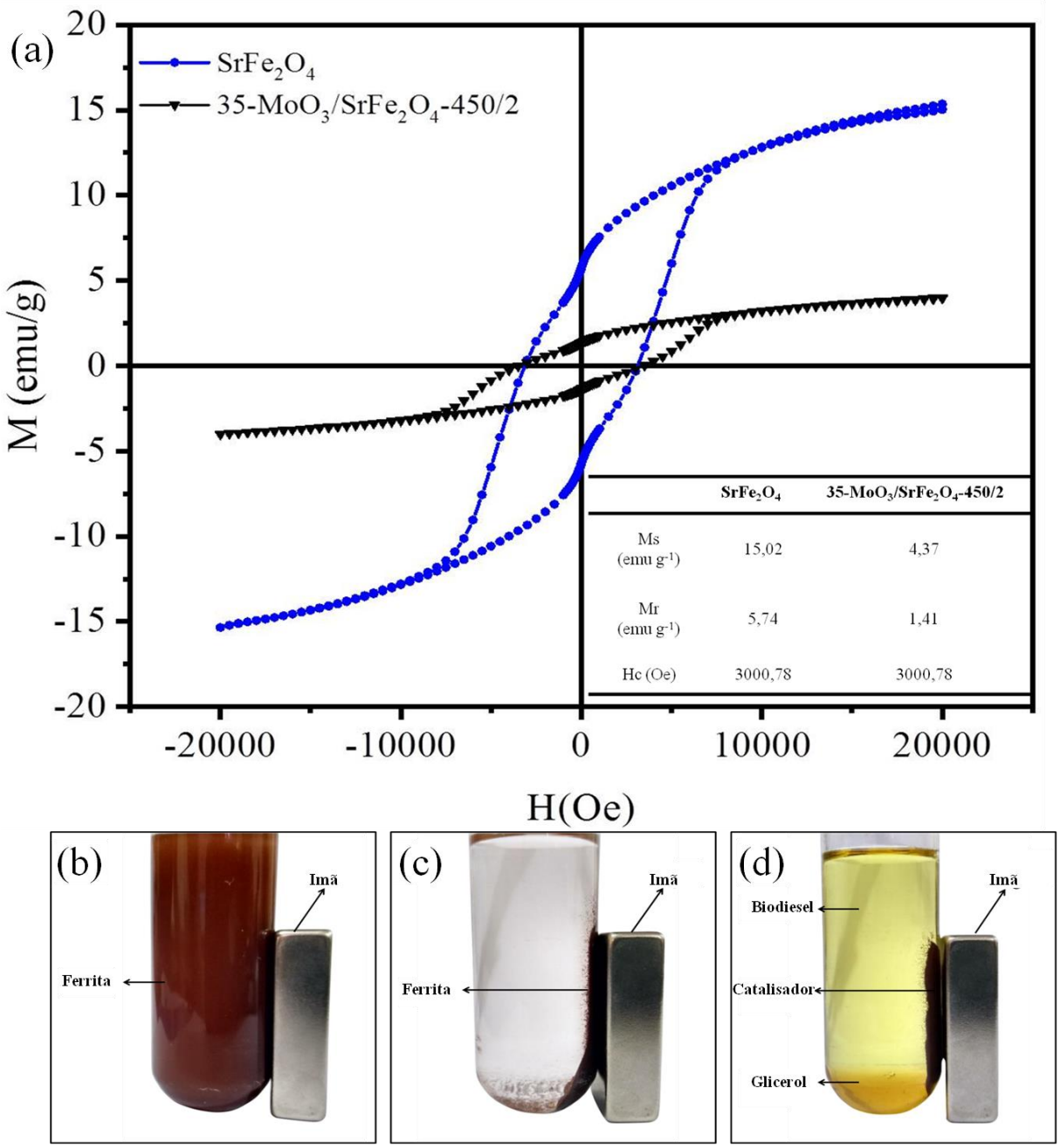
As propriedades magnéticas magnetização de saturação (M_s), magnetização residual (M_r) e coercitividade (H_c), para a $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, foram medidas utilizando a técnica de VSM à temperatura ambiente sob um campo de magnético entre -

20.000 O_e e 20.000 O_e, como mostrado na Figura 37 (a). A partir das curvas de magnetização (M) versus o campo magnético aplicado (H) foi possível observar a presença de loops de histerese para $SrFe_2O_4$, o que caracteriza essa ferrita como tendo propriedades magnéticas intermediárias e possuindo comportamento ferrimagnético, devido à presença de M_r (5,74 emu g^{-1}), quando o campo magnético aplicado (H) é nulo, bem como pelo significativo valor de H_c (3000,78 O_e), o que torna este material resistente à desmagnetizações (GHALANDARI *et al.*, 2019; SHAIKH *et al.*, 2020).

O mesmo comportamento ferrimagnético com a presença de loops de histerese é observado para o catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, que apresentou valores de M_r e H_c nas magnitudes de 1,41 emu g^{-1} e 3000,78 O_e, respectivamente. Este tipo de comportamento também é evidenciado por Abreu e colaboradores (2018), que utilizou $SrFe_2O_4$ impregnada com óxido de estrôncio (SrO) em reações de transesterificação de óleo de babaçu. A diminuição no valor de M_s, de cerca de 70% da $SrFe_2O_4$ (15,02 emu g^{-1}) em relação ao catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 (4,37 emu g^{-1}), deve-se possivelmente ao fato do catalisador ter sido calcinado, a fim de que houvesse a formação do MoO_3, fato esse que pode ter afetado a orientação dos spins, e por consequência a magnetização do material (KAZEMIFARD *et al.*, 2018). Zhang e colaboradores (2016), em seu estudo de produção de biodiesel a partir do emprego de um catalisador heterogêneo magnético composto por ferrita de estrôncio ($Sr_2Fe_2O_5$) suportado com óxido de cálcio (CaO), também observou um decréscimo de M_s, de cerca de 70% da ferrita (28,01 emu g^{-1}) em relação ao catalisador (11,09 emu g^{-1}).

A Figura 37 (b) e Figura 37 (c), ilustram a ferrita $SrFe_2O_4$ no início e ao término de sua atração pelo campo magnético empregado, respectivamente, evidenciando seu comportamento magnético determinado anteriormente pela análise de VSM. Além disso, embora ocorra uma diminuição da magnetização do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 em relação à ferrita, o valor de M_s de 4,37 emu g^{-1} é suficientemente significativo para promover a separação do catalisador diante dos produtos da reação de transesterificação, como mostrado na Figura 37 (d).

Figura 37 – (a) Curva de magnetização da $SrFe_2O_4$ e 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2; imagens da (b) $SrFe_2O_4$ no início da separação magnética, (c) $SrFe_2O_4$ após a separação magnética e (d) separação magnética do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 após a reação de transesterificação.



Fonte: Autor.

Este valor de M_s obtido para o catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 representa uma força magnética superior ao de catalisadores magnéticos reportados na literatura, utilizados na produção de biodiesel. Kazemifard e colaboradores (2018), que aplicaram o catalisador magnético KOH/Fe_3O_4@Al_2O_3 para a produção de biodiesel, obtiveram com valor de M_s igual à 1,25 emu g^{-1}. Nos estudos realizados por Xue e colaboradores (2014), o catalisador magnético $CaFe_2O_4$-$CaFe_2O_5$-Fe_3O_4 com um valor de M_s igual à 0,217 emu g^{-1} foi estudado e

aplicado à produção de biodiesel. Nos estudos de Shi e colaboradores (2017), o catalisador $CaO@\gamma–Fe_2O_3$ estudado apresentou um valor de M_s igual à 4,0 emu g^{-1}.

5.4 Análise estatística dos testes catalíticos

A Tabela 5 apresenta os intervalos e as codificações dos níveis das variáveis independentes, bem como os resultados experimentais do planejamento FCCD realizado, composto por 29 experimentos realizados de forma randômica, a fim de minimizar os erros sistemáticos envolvidos durante a execução do processo.

Tabela 5 – Resultados experimentais do planejamento FCCD.

Váriaveis independentes	Unidades	Códigos	Nível dos Fatores		
			-1	0	+1
Temperatura reacional	°C	X_1	120	150	180
Razão molar	mol/mol	X_2	20	30	40
Dosagem de catalisador	%	X_3	2	6	10
Tempo reacional	h	X_4	2	3,5	5

Ordem	Ordem das corridas	Tipos	X_1	X_2	X_3	X_4	Teor de éster (%)	
							Observados	Preditos
1	1	Fatorial	-1	-1	-1	-1	34,9	31,4
2	10	Fatorial	-1	-1	-1	+1	45,7	48,5
3	6	Fatorial	-1	-1	+1	-1	43,8	46,9
4	29	Fatorial	-1	+1	-1	-1	31,5	35,1
5	22	Fatorial	+1	-1	-1	-1	87,0	88,8
6	27	Fatorial	+1	+1	+1	-1	93,2	92,9
7	7	Fatorial	+1	+1	-1	+1	91,7	91,0
8	9	Fatorial	+1	-1	+1	+1	88,1	86,9
9	2	Fatorial	-1	+1	+1	+1	68,1	68,7
10	13	Fatorial	+1	+1	+1	+1	91,0	91,5
11	14	Fatorial	+1	+1	-1	-1	90,9	89,6
12	8	Fatorial	+1	-1	+1	-1	90,6	90,1
13	3	Fatorial	+1	-1	-1	+1	88,3	88,4
14	15	Fatorial	-1	-1	+1	+1	63,0	61,3
15	20	Fatorial	-1	+1	-1	+1	56,5	53,9
16	17	Fatorial	-1	+1	+1	-1	55,8	52,6

17	4	Axial	-1	0	0	0	52,9	53,7
18	16	Axial	0	-1	0	0	86,1	85,0
19	26	Axial	0	0	-1	0	84,2	83,9
20	23	Axial	0	0	0	-1	81,9	82,1
21	11	Axial	+1	0	0	0	92,4	93,8
22	25	Axial	0	+1	0	0	85,9	89,1
23	5	Axial	0	0	+1	0	89,4	91,9
24	18	Axial	0	0	0	+1	88,0	89,9
25	12	Central	0	0	0	0	90,1	88,3
26	24	Central	0	0	0	0	88,6	88,3
27	19	Central	0	0	0	0	90,0	88,2
28	28	Central	0	0	0	0	89,0	88,2
29	21	Central	0	0	0	0	90,3	88,3

Fonte: Autor.

Os dados obtidos na Tabela 5 foram analisados a fim de criar um modelo estatístico quadrático, por meio da ANOVA, presente na Tabela 6. A significância de cada variável independente envolvida neste estudo foi avaliada por meio dos valores dos testes F e *p*. Para todas as variáveis independentes com valores de *p* menores que 0,05, considerou-se uma contribuição significativa para a variável de resposta teor de éster (JAMIL *et al.,* 2020). Considerando o intervalo de confiança de 95%, os efeitos das variáveis independentes temperatura reacional (X_1(L) e X_1(Q)), razão molar álcool:óleo (X_2(L)), dosagem de catalisador (X_3(L)) e tempo reacional (X_4(L) e X_4(L)) mostraram-se significantes, bem como as interações entre essas variáveis X_1X_2(L), X_1X_3(L), X_1X_4(L) e X_3X_4(L), com as exceções das interações entre a razão molar álcool:óleo e as variáveis independentes dosagem de catalisador (X_2X_3(L)) e tempo reacional (X_2X_4(L)), por apresentarem o seu *p*–value superiores à 0,05 (intervalo de confiança de 95%). Os efeitos quadráticos das variáveis independentes razão molar álcool:óleo (X_2(Q)) e dosagem de catalisador (X_3(Q)) são consideradas insignificantes. Além disso, por meio do teste F de Fisher (Equação (2)), pode-se verificar que o valor de Fisher do modelo (F–Valor = 799,54) é significativamente superior ao valor teórico tabelado (F = 3,39), o que indica que o modelo possui uma boa previsão do valor de teor de éster para o intervalo de confiança de 95% adotado.

Tabela 6 – ANOVA para análise de variância do modelo quadrático.

Efeitos	**Soma Quadrática**	**Graus de Liberdade**	**Média Quadrática**	**F–Valor**	***p*–Valor**	**Significância**
X_1(L)	7240,06	1	7240,06	12814,26	<0,0001	Significante
X_1(Q)	547,87	1	547,87	969,67	<0,0001	Significante
X_2(L)	76,47	1	76,47	135,34	<0,0001	Significante
X_2(Q)	3,76	1	3,76	6,66	0,061	Não Significante
X_3(L)	290,40	1	290,40	513,99	<0,0001	Significante
X_3(Q)	0,43	1	0,42	0,75	0,434	Não Significante
X_4(L)	278,48	1	278,48	492,88	<0,0001	Significante
X_4(Q)	13,16	1	13,16	23,29	0,008	Significante
X_1X_2(L)	8,56	1	8,56	15,14	0,017	Significante
X_1X_3(L)	203,78	1	203,78	360,66	<0,0001	Significante
X_1X_4(L)	305.38	1	305,38	540,49	<0,0001	Significante
X_2X_3(L)	3.90	1	3,90	6,90	0,058	Não Significante
X_2X_4(L)	3,15	1	3,15	5,58	0,077	Não Significante
X_3X_4(L)	7,70	1	7,70	13,63	0,020	Significante
Falta de Ajuste	103,19	10	10,32	18,26	0,006	
Residual	105,45	14	7.53	–	–	
Regressão	10493,72	14	749,55	99,54	–	
Erro puro	2,26	4	0,57	–	–	
Total	10599,17	28	–	–	–	
R^2	0,9900	–	–	–	–	
R^2 Ajustado	0,9801					

Fonte: Autor.

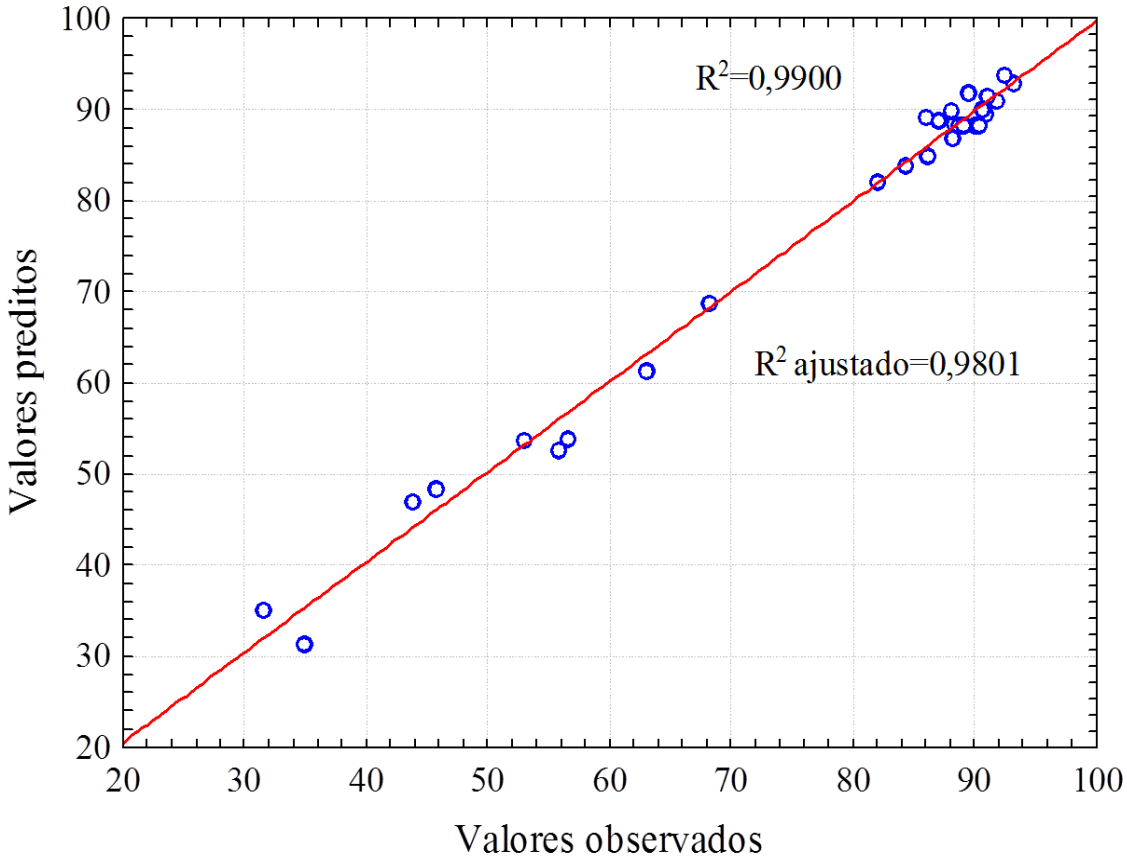
A partir do método de regressão linear obteve-se a equação polinomial (9), que foi modificada, a fim de descartar os efeitos das variáveis que não são significantes segundo a ANOVA. Por meio desta equação puderam-se obter os gráficos dos valores de teor de éster obtidos experimentalmente e compará-los com os valores preditos e com os resíduos.

$$Y_1 = 88.29 - 14.55X_1^2 - 2.25X_4^2 + 20.05X_1 + 2.06X_2 + 4.01X_3 + 3.93X_4 - 0.73X_1X_2$$

$$-3.57X_1X_3 - 4.37X_1X_4 - 0.69X_3X_4 \quad (9)$$

A Figura 38 mostra o gráfico de correlação dos valores preditos versus os valores observados utilizando a equação 9 do modelo matemático desenvolvido.

Figura 38 – Gráficos dos valores preditos versus os valores observados para o teor de éster.



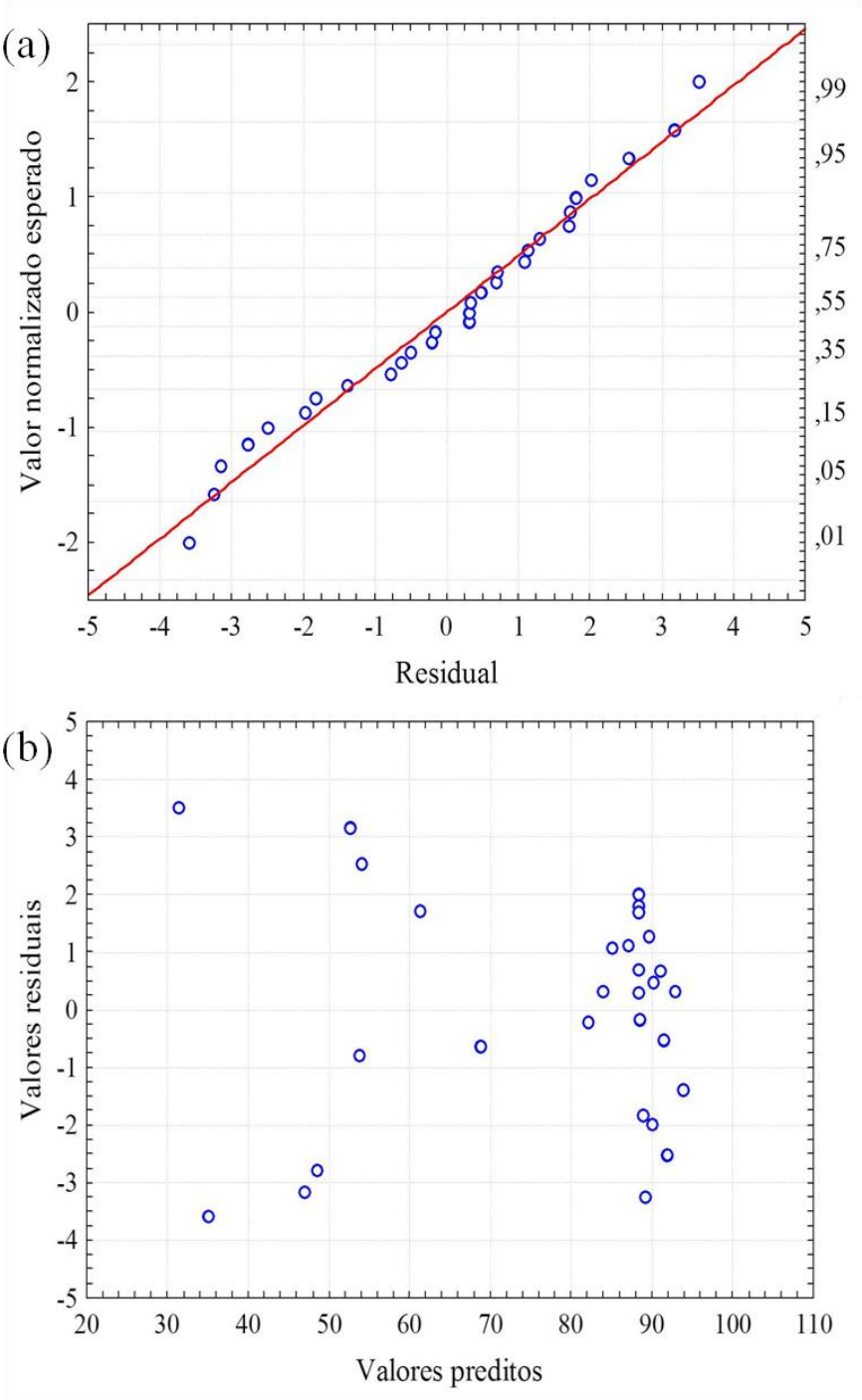
Fonte: Autor.

Os resultados apresentados demonstram elevada correlação entre os valores preditos e observados, uma vez que o valor do coeficiente de determinação R^2 e R^2 ajustado são respectivamente, 0,9900 e 0,9801 (mostrado na Tabela 6), demonstrando boa precisão na predição do teor de éster dentro dos níveis estudados e indicando que o modelo obtido neste

estudo consegue explicar 98,01% dos valores obtidos (JAMIL *et al.*, 2020; CONCEIÇÃO *et al.*, 2019).

A Figura 39 (a) e (b) mostra, respectivamente, a distribuição linear de resíduos e a relação entre os valores preditos versus os resíduos.

Figura 39– (a) Normal distribuição residual e (b) relação entre os valores preditos versus os resíduos.

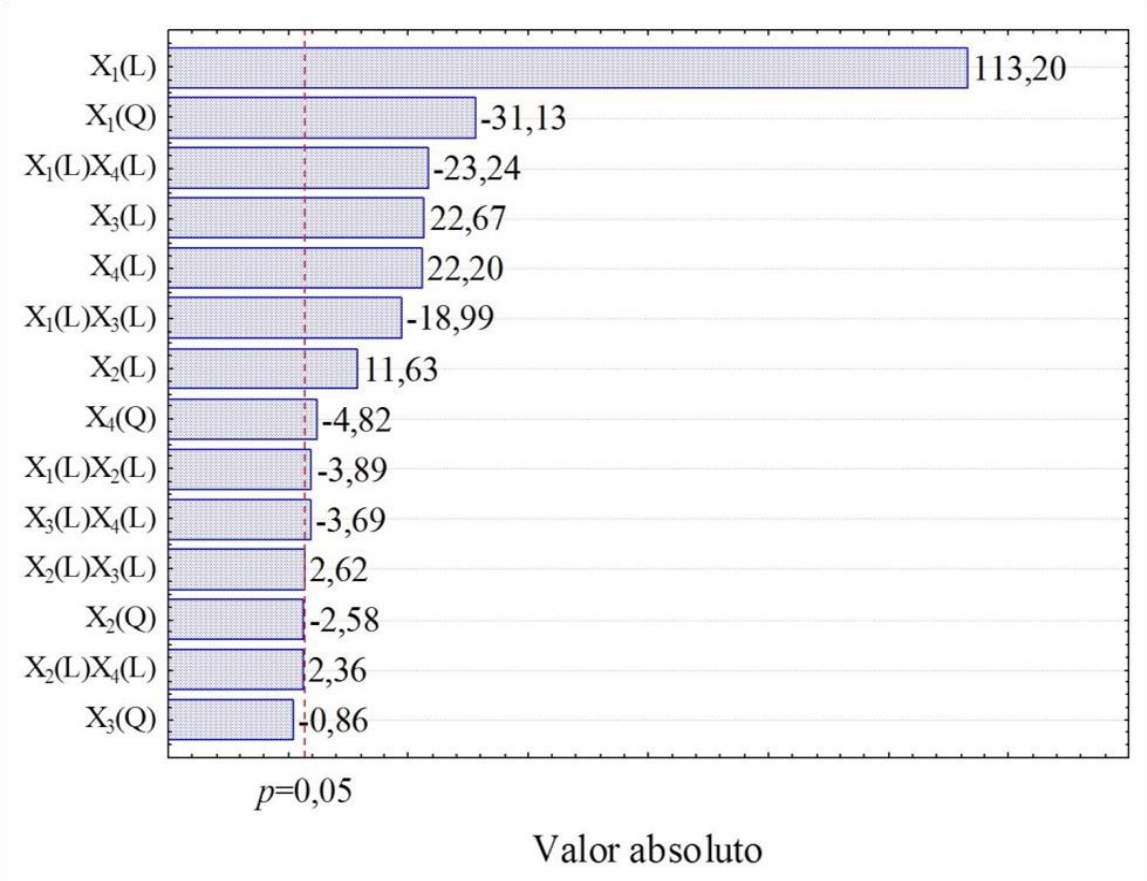


Fonte: Autor.

Na Figura 39 (a), a normal distribuição residual indica que os erros estão distribuídos linearmente, logo não são significantes para o modelo (ONUKWULI *et al.*, 2017). A Figura 39 (b) mostra os valores preditos para teor de éster e os resíduos, oriundos da diferença entre os valores preditos e observados do teor de éster do biodiesel produzido. A partir da análise deste gráfico, identifica-se que os dados possuem comportamento randômico, sugerindo assim que não há violação de independência ou variação constante entre as variáveis do modelo de regressão quadrático proposto (LEE *et al.*, 2011). Nesse sentido, o modelo desenvolvido se mostra adequado para a previsão do valor da variável de resposta teor de éster do processo estudado de transesterificação de óleo de cozinha residual.

A Figura 40 mostra o diagrama de Pareto do estudo realizado correspondente aos valores *p*, presentes na tabela ANOVA, das variáveis da Equação (9). Esta ferramenta indica quais variáveis, sejam elas lineares ou quadráticas, são significantes na reação de transesterificação dentro do intervalo de confiança de 95% estabelecido.

Figura 40 – Diagrama de Pareto da análise estatística realizada.



Fonte: Autor.

Observa-se, a partir da do diagrama de Pareto, que a variável independente temperatura reacional é significativa para um intervalo de confiança de 95%, tanto no seu efeito quadrático (X_1(L)) quanto linear (X_1(Q)), com os valores de (113,20) e (–31,13), respectivamente. Estudos, tais como o desenvolvido por Mohebbi e colaboradores (2020), indicam que o aumento da temperatura reacional é favorável ao aumento da conversão de uma reação. Contudo, a influência negativa do efeito quadrático da variável independente temperatura reacional, observada no diagrama de Pareto, indica que o aumento da temperatura favorece a conversão em ésteres até uma determinada faixa do intervalo estudado, a partir do qual a conversão tende a decrescer.

No que diz respeito a variável razão molar álcool:óleo (X_2), observa-se seu efeito positivo linear X_2(L) (11,63) e a insignificância do seu efeito quadrático X_2(Q) (–2,58). Isto indica que a elevação da quantidade de álcool em relação à quantidade de óleo, proporciona o aumento da conversão em ésteres durante o processo da reação de transesterificação.

Analisando a variável independente dosagem de catalisador (X_3), observa-se seu efeito positivo linear X_3(L) (22,67) e a insignificância do seu efeito quadrático X_3(Q) (–0,86). Este resultado indica que a elevação da concentração de catalisador empregada na reação aumentaria o valor da conversão da variável de resposta teor de éster. Contudo, percebe-se o efeito negativo desta variável independente quando em interação tanto com a temperatura reacional X_1(L)X_3(L) (–18,99) e a insignificância da interação entre razão molar álcool:óleo e dosagem de catalisador X_2(L)X_3(L) (2,62).

Considerando a variável independente tempo reacional (X_4), observa-se seu efeito positivo linear X_4(L) (22,20) e a insignificância do seu efeito quadrático X_4(Q) (–4,82). Este resultado sugere que o aumento do tempo reacional favorece a conversão em ésteres até uma determinada faixa do intervalo estudado, a partir do qual a conversão decresce. Além disso, percebe-se o efeito negativo desta variável independente quando em interação tanto com a temperatura X_1(L)X_4(L) (–23,24) quanto com a dosagem de catalisador X_3(L)X_4(L) (–3,69), bem como a insignificância da interação entre razão molar álcool:óleo e tempo reacional X_2(L)X_4(L) (2,36).

5.5 Metodologia de superfície de resposta

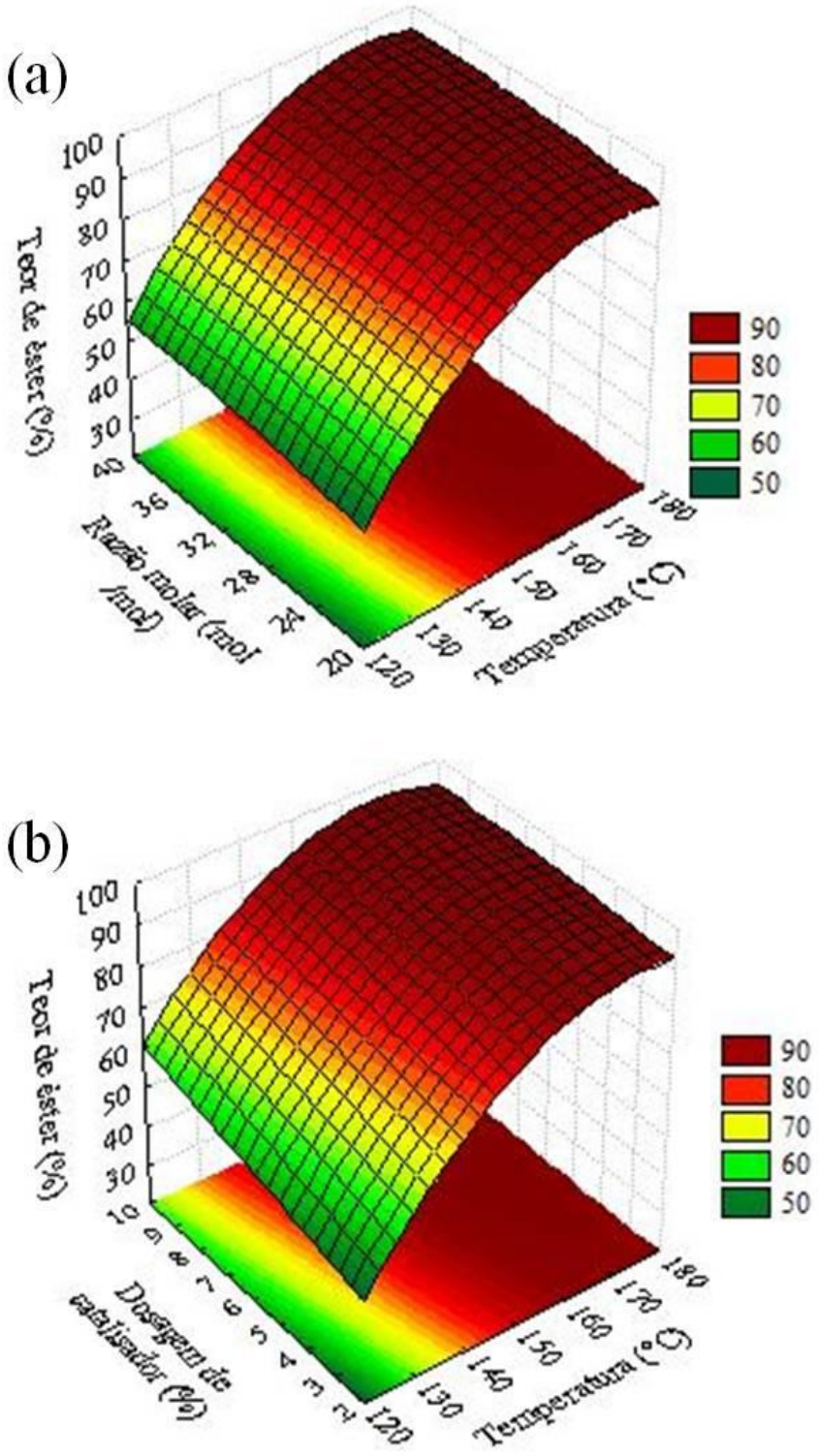
A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para verificar a interação entre as variáveis independentes estudadas, bem como otimizar a variável de resposta teor de éster do estudo realizado. Nesse sentido, foram plotadas seis superfícies de resposta em 3D usando a variável de resposta teor de éster e as quatro variáveis independentes estudadas:

temperatura reacional, razão molar álcool:óleo, dosagem de catalisador e tempo reacional. As superfícies foram plotadas em função de duas variáveis independentes, mantendo-se constante o valor das outras duas variáveis independentes no seu valor de ponto central.

A Figura 41 (a) e Figura 41 (b) mostram as superfícies de respostas da variável independente temperatura (X_1) em relação às variáveis razão molar álcool:óleo (X_2) e dosagem de catalisador (X_3), respectivamente. A partir da análise de ambos os gráficos, percebe-se que há a obtenção do maior valor de conversão em ésteres no biodiesel na faixa compreendida entre os valores de temperatura de 140–170 °C, sugerindo que existe um valor de temperatura (ponto ótimo) onde se obtêm os maiores valores de conversão em ésteres. O aumento da conversão em ésteres devido ao aumento da variável independente temperatura reacional, em ambas as superfícies, deve-se ao fato que o emprego de elevadas temperaturas no processo de síntese do biodiesel promover reações mais efetivas entre o álcool e as moléculas de triacilgliceróis (AZIZ *et al.*, 2017). Além disso, observa-se na superfície de resposta a diminuição do valor de teor de éster quando são empregadas no processo de transesterificação temperaturas fora da faixa de 140 °C a 170 °C, isto se deve à influência negativa quadrática da variável independente temperatura X_1(Q) (–31,13), como observado anteriormente no diagrama de Pareto (Figura 40).

Em relação às variáveis independentes razão molar álcool:óleo (X_2) e dosagem de catalisador (X_3), percebe-se que o valor de teor de éster Y_1 aumenta à medida que se eleva a magnitude, tanto da razão molar álcool:óleo quanto da dosagem de catalisador, como demonstrado no diagrama de Pareto, visto que se trata de uma interação linear significativa positiva X_2(L) (11,63) e X_3(L) (22,67). Este tipo de comportamento também é evidenciado por Aziz e colaboradores (2017), em seu estudo sobre o uso de óxido de tungstênio (WO_3) suportado em sílica mesoporosa, para produção de biodiesel metílico a partir de óleo de soja, observaram que o aumento da quantidade de álcool favorece a colisão das moléculas dos reagentes e favorece o equilíbrio da reação em direção à formação de biodiesel.

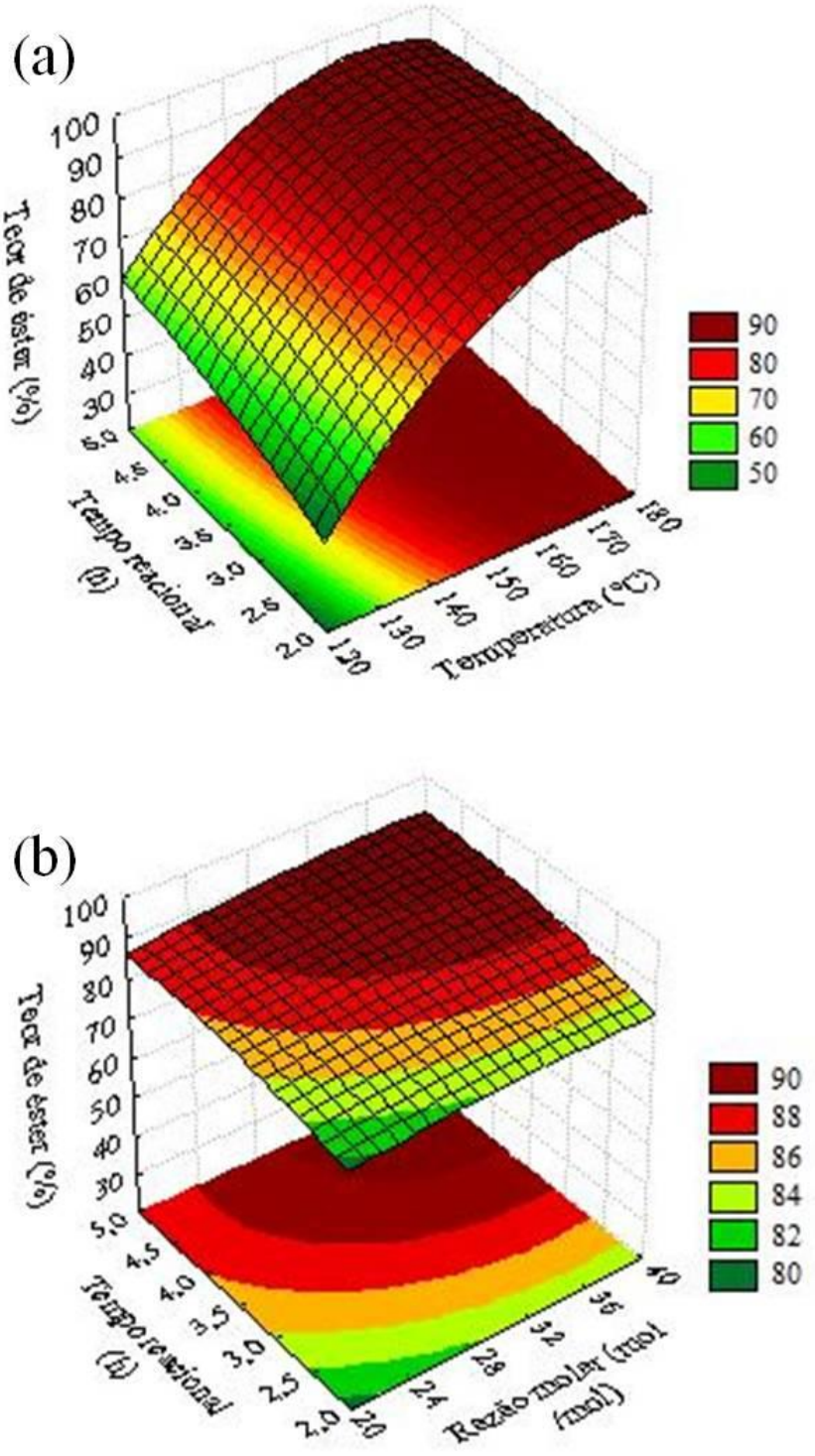
Figura 41 – Superfícies de resposta das variáveis (a) temperatura reacional vs razão molar e (b) dosagem de catalisador vs temperatura reacional.



Fonte: Autor.

A Figura 42 (a) e Figura 42 (b) mostram as superfícies de respostas da variável independente tempo reacional (X_4) em relação às variáveis temperatura (X_1) e razão molar álcool:óleo (X_2), respectivamente.

Figura 42 – Superfícies de resposta das variáveis (a) temperatura reacional vs tempo reacional e (b) tempo reacional vs razão molar.



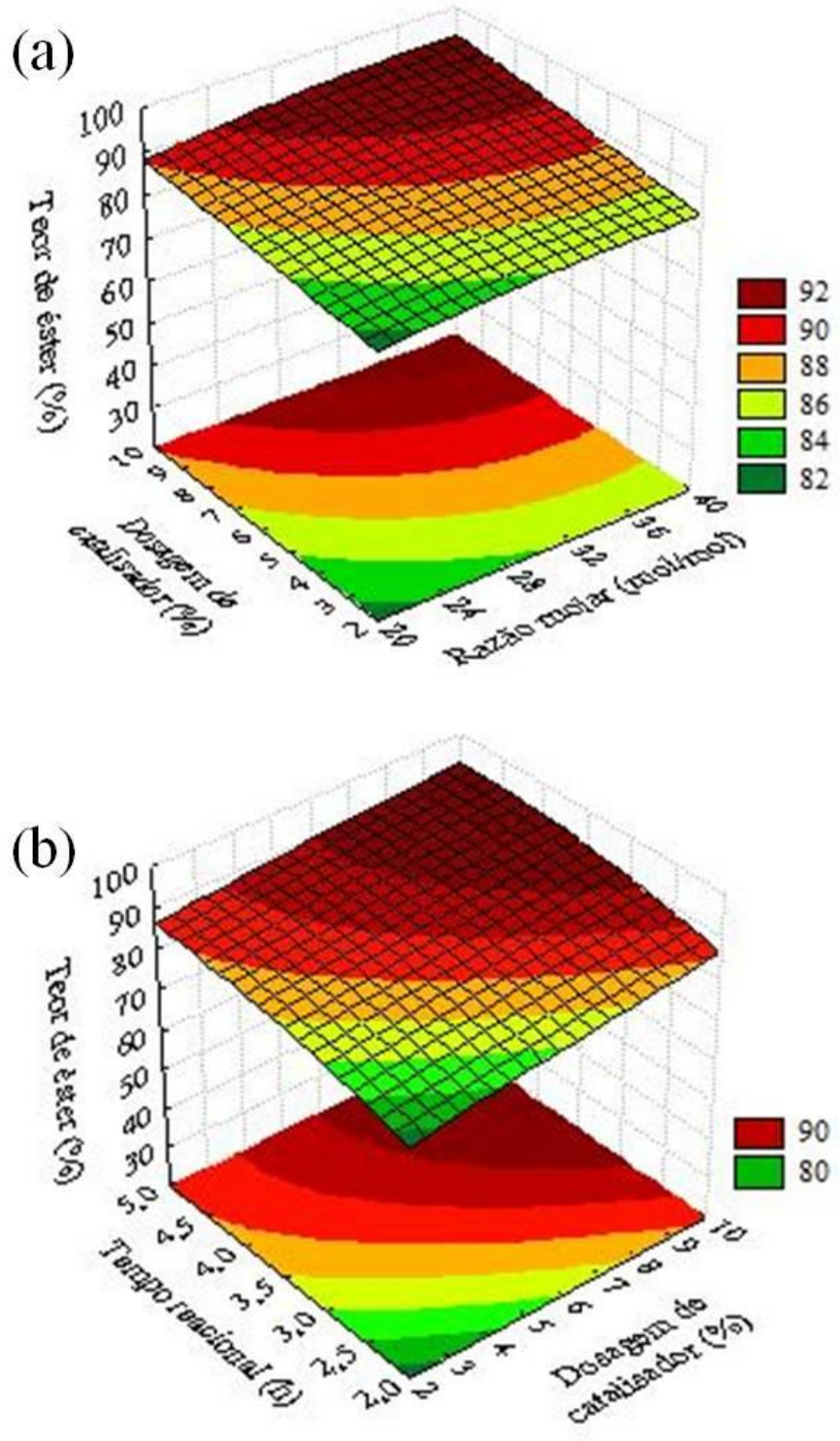
Fonte: Autor.

A partir da análise de ambos os gráficos, percebe-se um incremento no valor de teor de éster à medida que ocorre o aumento do valor da variável independente tempo reacional no processo, o que corrobora com a análise realizada no diagrama de pareto, em que esta variável possui uma interação linear significativa positiva X_4(L) (22,20).

Contudo, na Figura 42 (a), percebe-se que após o valor de tempo reacional de 4 h, ocorre uma queda no valor de teor de éster, o que corrobora com o efeito negativo quadrático X_4(Q) (–4,82) observado no diagrama de pareto. Pinto e colaboradores (2019), observaram, no seu estudo de produção de biodiesel metílico usando MoO_3 como catalisador ácido, que um prolongado tempo de reação pode conduzir a um decréscimo do valor do teor de éster, devido à reversibilidade na reação de transesterificação. Em relação às variáveis independentes temperatura (X_1) e razão molar álcool:óleo (X_2), percebe-se que o valor de teor de éster aumenta à medida que se eleva a temperatura e a razão molar álcool:óleo no processo de produção do biodiesel, corroborando assim com o diagrama de pareto, uma vez que os efeitos dessas variáveis são positivos X_1(L) (113,20) e X_2(L) (11,63) para os valores de teor de éster.

A Figura 43 (a) e Figura 43 (b) mostram as superfícies de respostas da variável independente dosagem de catalisador (X_3) em relação às variáveis independentes razão molar álcool:óleo (X_2) e tempo reacional (X_4), respectivamente.

Figura 43 – Superfícies de resposta das variáveis (a) dosagem de catalisador vs razão molar e (b) dosagem de catalisador vs tempo reacional.



Fonte: Autor.

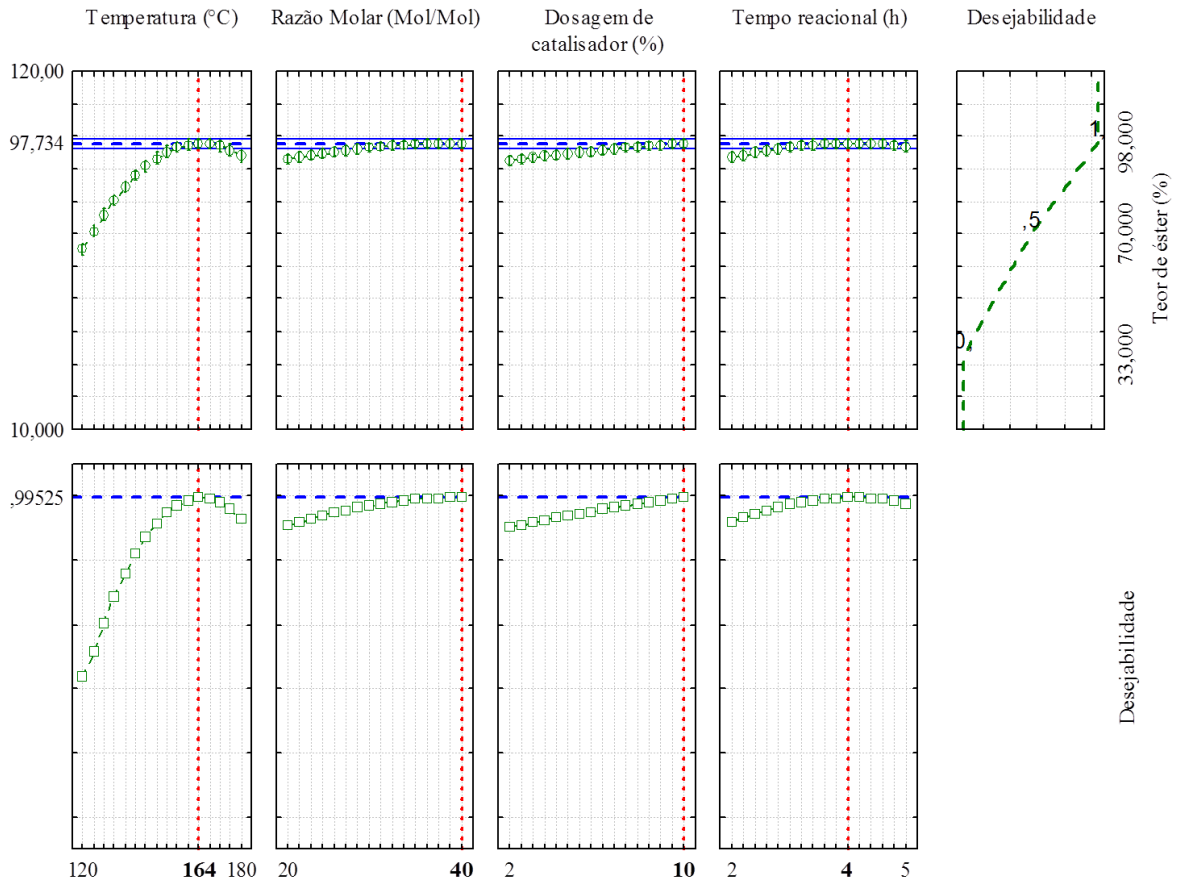
A partir da análise de ambas as superfícies, observa-se um incremento no valor de teor de éster à medida que ocorre uma elevação da dosagem de catalisador empregada na reação

de transesterificação para produção de biodiesel, o que corrobora com a análise realizada no diagrama de pareto, visto que evidencia que esta variável possui uma interação linear significativa positiva X_3(L) (22,67) para o processo. Resultado similar foi reportado por Mohebbi e colaboradores (2020), no estudo sobre produção de biodiesel metílico a partir de óleo residual de fritura, utilizando MoO_3 suportado em zeólita como catalisador heterogêneo ácido, no qual observaram que a elevação da dosagem de catalisador ocasionou um aumento dos sítios ácidos disponíveis e consequentemente proporcionou um aumento na conversão em ésteres no biodiesel. Em relação às variáveis independentes razão molar álcool:óleo (X_2) e tempo reacional (X_4), percebe-se que o valor de teor de éster aumenta à medida que se proporciona à reação de transesterificação um aumento da variação da razão molar álcool:óleo e da dosagem de catalisador, assim como mostrado no diagrama de Pareto, onde foi identificado uma interação linear significativa positiva X_2(L) (11,63) e X_4(L) (22,20).

5.5.1 Otimização e Validação do modelo proposto

A Figura 44 mostra a condição ótima de reação obtida, por meio da utilização da função desejabilidade de Derringer (DERRINGER *et al.*, 1980). Essa função é utilizada para verificar em quais valores, dentro do intervalo de estudo adotado, as variáveis independentes proporcionam o maior valor da variável de resposta. Os valores otimizados das variáveis da equação (9) para a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura foram: 164 °C para temperatura reacional, 40:1 para razão molar álcool:óleo, 10% de dosagem de catalisador e um tempo reacional de 4 h. O valor de teor de éster predito para essa condição ótima de reação é de 97,7%.

Figura 44 – Função desejabilidade de Derringer.



Fonte: Autor.

Esses resultados estão de acordo com dados previamente relatados na literatura a respeito de catalisadores heterogêneos ácidos. Conceição e colaboradores (2017) estudou a síntese de biodiesel, por meio da reação de transesterificação metílica, utilizando como catalisador ácido fosfomolíbdico suportado em nióbio e obteve os seguintes valores para os parâmetros da reação de transesterificação otimizados: temperatura reacional de 210 °C, razão molar de 90:1, dosagem de catalisador de 10% e tempo reacional igual a 4 h. Em outro estudo, Alhassan e colaboradores (2016) obtiveram valores de 200 °C de temperatura reacional, 30:1 de razão molar e 5% de dosagem de catalisador, após otimizar os parâmetros do processo de síntese de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, aplicando um catalisador heterogêneo ácido composto por MoO_3 com suporte de zircônia dopada com ferro-manganês.

A robustez do modelo estatístico proposto foi avaliada por meio da execução de três experimentos. Os valores otimizados das variáveis obtidas por meio do modelo de regressão e da MSR foram utilizados na realização do experimento 1, enquanto que os experimentos 2 e 3

foram realizados com condições reacionais randômicas, a fim de comparar os valores obtidos experimentalmente com os valores preditos pelo modelo. A Tabela 7 mostra as condições em que foram realizados esses três experimentos, bem como os valores de teor de éster obtidos e os erros relativos em relação aos valores preditos pelo modelo.

Tabela 7 – Validação dos resultados preditos pelo modelo.

Exp.	**Condições reacionais**				**Resultados (%)**		
	Temperatura reacional (°C)	Razão molar (mol/mol)	Dosagem de catalisador (%)	Tempo reacional (h)	TE observado	TE predito	Erro relativo
1	164	40:1	10	4	95,4	97,7	2,3
2	140	25:1	3	2,5	72,6	69,8	4,0
3	145	22:1	7	3	81,1	81,4	0,3

TE: Teor de éster

Fonte: Autor.

Analisando os dados contidos na Tabela 7, percebe-se que o primeiro experimento realizado nas condições otimizadas de reação apresentou um erro relativo de 2,3% em relação ao valor predito pelo modelo. Além disso, os experimentos 2 e 3 realizados, apresentaram um erro relativo percentual de 4,0% e 0,3%, respectivamente. Esses resultados confirmam a eficiência do modelo quadrático proposto no intervalo de confiança de 95%, tanto na predição de valores experimentais quanto na otimização das variáveis estudadas (JAMIL *et al.,* 2020).

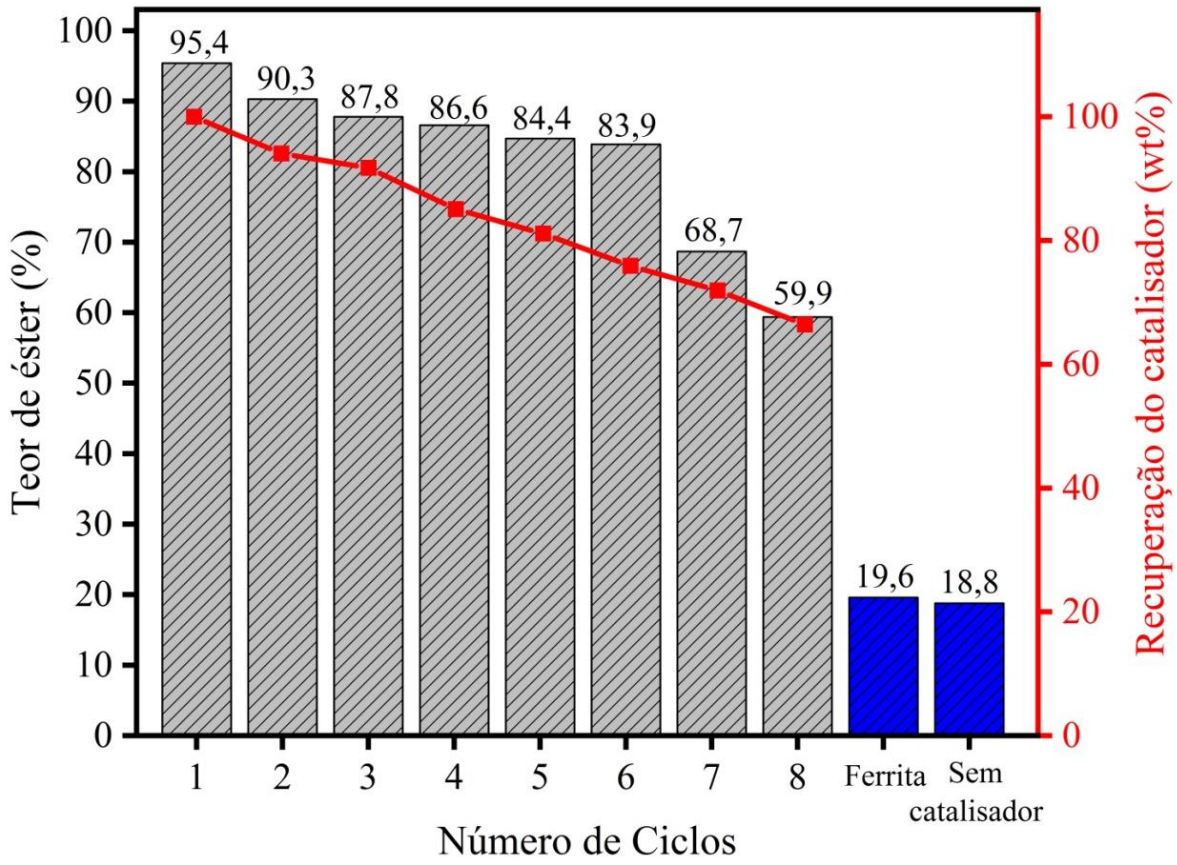
5.5.2 Recuperação e reutilização do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2

Além das propriedades de atividade catalítica e fácil separação, a possibilidade de reutilização em diversas reações é uma das características e vantagens principais ao se utilizarem catalisadores heterogêneos, principalmente ao considerar o aspecto econômico (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017). Nesse sentido, a Figura 45 mostra todos os ciclos reacionais a que foi submetido o catalisador estudado utilizado, nas condições otimizadas de reação: 164 °C para temperatura, 40:1 para razão molar álcool:óleo, 10% de dosagem de catalisador e um tempo reacional de 4 h, bem como a recuperação do catalisador ao longo dos ciclos. Em relação à recuperação do catalisador, obteve-se uma recuperação, após oito ciclos, de

aproximadamente 70% da massa do catalisador inicialmente empregada na reação de transesterificação, o que evidencia a eficiência do processo de separação magnética adotado.

Em relação ao teor de éster, percebe-se uma estabilidade no seu valor, acima de 80%, ao longo dos ciclos reacionais, com uma queda acentuada sendo verificada apenas a partir do sétimo ciclo de reação. No estudo reportado por Xie e colaboradores (2014), que sintetizou biodiesel utilizando um catalisador composto por óxido de cálcio (CaO) e MoO_3 suportado em material mesoporoso SBA-15, foi reportado uma estabilidade similar na percentagem de ésteres no biodiesel (83,2% para o primeiro ciclo e 77,2% para o quinto ciclo). Em outro estudo, Navajas e colaboradores (2020) aplicaram um catalisador heterogêneo, composto por MoO_3 suportado em alumina (Al_2O_3), para a produção de biodiesel e observaram uma queda de 47% no valor de teor de éster após o quinto ciclo.

Figura 45 – Reutilização e recuperação do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2.



Fonte: Autor.

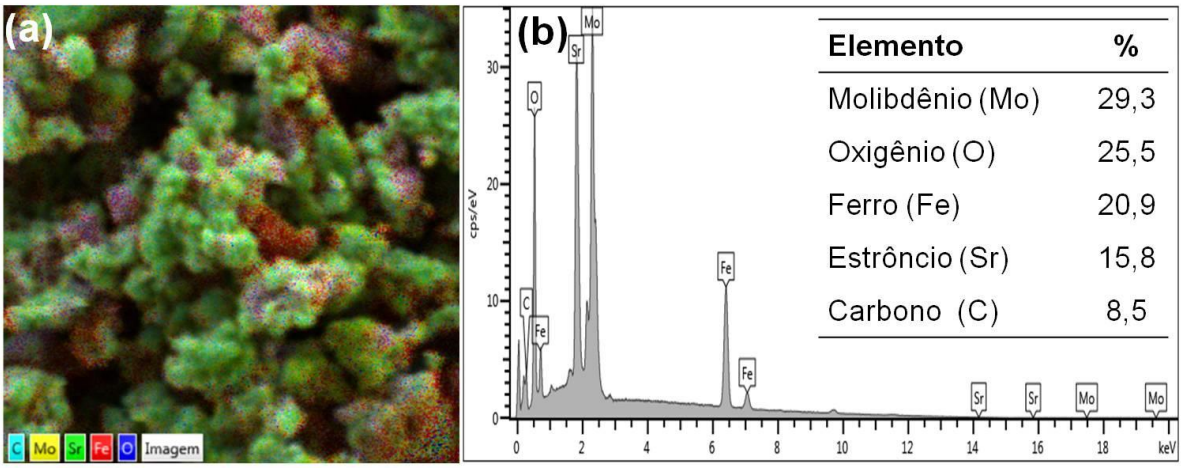
Além disso, deve-se salientar que, mesmo com a ocorrência do decréscimo no valor de teor de éster no biodiesel ao longo dos ciclos reacionais, os valores obtidos mantiveram-se sempre significativamente superiores ao valor de teor de éster do biodiesel determinado para

as reações efetuadas apenas com a ferrita (teor de éster de 19,6%) e sem a presença de catalisador (teor de éster de 18,8%), o que evidencia a influência e a efetividade do catalisador no processo, bem como a inexistência de atividade catalítica da ferrita.

Este decréscimo do valor de teor de éster ao longo dos ciclos reacionais pode ser explicado pela lixiviação ocorrida na superfície do catalisador, uma vez que o MoO_3 por ser ligeiramente solúvel em componentes polares, tais como metanol e glicerol, podendo ocasionar a diminuição da fase ativa e consequentemente a redução da atividade catalítica (SANKARANARAYANAN *et al.*, 2011). Este fato é observado no decréscimo do valor da acidez superficial do catalisador de 7,12 mmol H^+ g^{-1} para 4,90 mmol H^+ g^{-1} (após o oitavo ciclo reacional), o que sugere a lixiviação da fase ativa e por consequência a redução da atividade do catalisador frente às reações consecutivas.

Na Figura 46 (a) e Figura 46 (b), o mapa elementar do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após o oitavo ciclo reacional, mostra a presença de carbono (C) em um valor percentual de 8,5%, evidenciando a presença de material orgânico depositado na superfície do catalisador.

Figura 46 – Composição do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo.

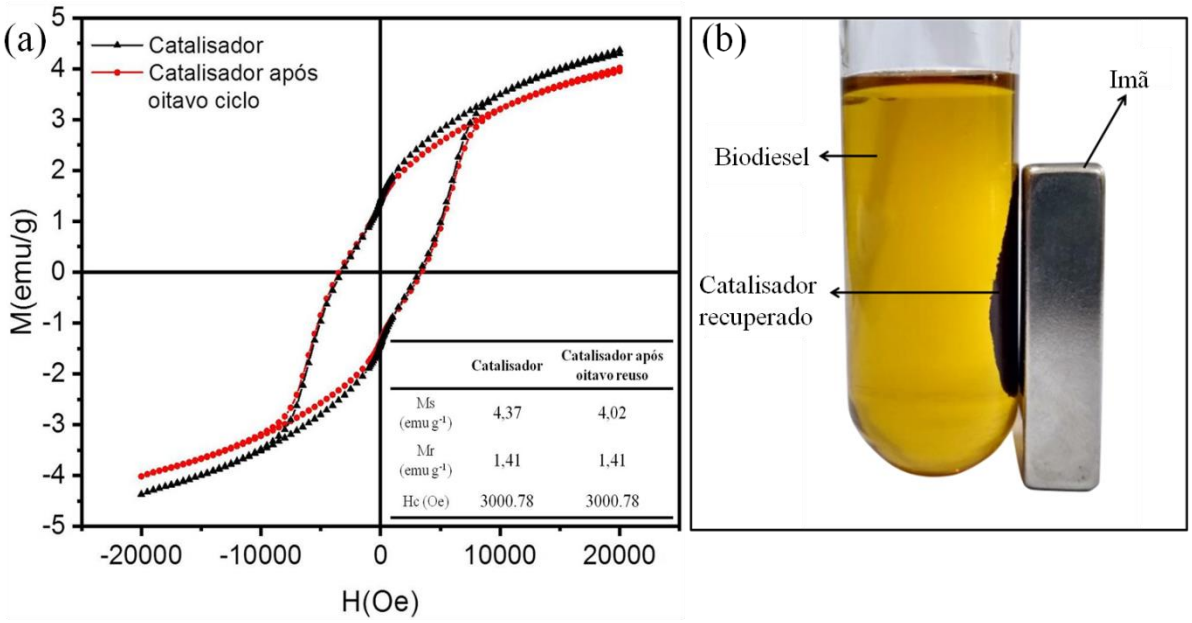


Fonte: Autor.

Assim, a presença de carbono no catalisador recuperado no processo de reutilização pode ser proveniente de material orgânico, não removido suficientemente na etapa de lavagem e recuperação, resultando em uma contribuição para o decréscimo da atividade catalítica ao longo dos ciclos reacionais, uma vez que promove a obstrução dos sítios ativos do catalisador (CONCEIÇÃO *et al.*, 2017, SINGH *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

As propriedades magnéticas para 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, após ser empregado em 8 ciclos reacionais, foi determinado a fim de verificar se ocorre a manutenção do caráter magnético do catalisador, e por consequência a possibilidade de separação por meio da aplicação de campo magnético. A partir das curvas de magnetização (M) versus o campo magnético aplicado (H), presentes na Figura 47 (a), do catalisador antes e após os oito ciclos reacionais, foi possível observar uma diminuição no valor de M_s, de 4,37 para 4,02 emu g^{-1}, provavelmente em decorrência da presença de matéria orgânica não magnética presente na superfície do catalisador (ALI *et al.*, 2020).

Figura 47 – (a) Curvas de magnetização do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo e (b) fotografia do 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2 recuperado após oitavo ciclo.



Fonte: Autor.

Este tipo de comportamento também é evidenciado por Ali e colaboradores (2020), que ao utilizar o catalisador magnético ferrita de cobre ($CuFe_2O_4$) na produção de biodiesel, observou uma queda da magnetização de 40 emu g^{-1} para aproximadamente 20 emu g^{-1} após dois ciclos reacionais. Contudo, apesar da diminuição da magnetização do catalisador 35–MoO_3/$SrFe_2O_4$–450/2, este ainda é separado dos produtos da reação de transesterificação ao ser submetido à influência de um campo magnético, como mostra a Figura 47 (b).

.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho reportou a otimização das condições de reação de transesterificação para a produção de biodiesel, empregando o catalisador magnético sólido ácido. Por meio do estudo das variáveis de síntese, o catalisador impregnado com 35% de molibdênio e calcinado a 450 °C por 2 h foi o que apresentou melhor desempenho catalítico. A partir das caracterizações realizadas, identificou-se o sucesso da impregnação do MoO_3 no suporte magnético $SrFe_2O_4$, bem como a característica bifuncional do catalisador, uma vez que observou-se tanto a sua eficiência catalítica quanto a propriedade de separação dos produtos reacionais por meio da influência de um campo magnético. Os valores otimizados obtidos, a partir de um modelo de regressão linear, foram: temperatura de 164 °C, razão molar álcool:óleo de 40:1 e dosagem de catalisador de 10%, bem como um tempo reacional de 4 h. O maior valor de conversão de ésteres obtida para as condições otimizadas foi de 95,4%, bem como o valor de teor de éster se manteve significativamente superior, ao longo dos oito ciclos reacionais, ao teor de éster do teste em branco, o que indica a influencia da fase ativa MoO_3 no processo catalítico. Além disso, o catalisador apresentou atividade magnética após oito ciclos reacionais, o que indica seu bom prospecto de desenvolvimento e aplicação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, W. C. et al. Magnetic Materials Enriched with Strontium: a Study of the use as Catalysts in the Transesterification Reaction of Babassu Oil. **Materials Research**, v. 22, p. e20190358, 2019.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Informações de Mercado-Biodiesel**. Disponível em: http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado. Acesso em: 10 mar. 2021.

AGHBASHLO, M. et al. Machine learning technology in biodiesel research: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 85, p. 100904, 2021.

ALAEI, S. et al. Magnetic and reusable MgO/$MgFe_2O_4$ nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: Influence of fuel ratio in combustion synthesis on catalytic properties and performance. **Industrial Crops & Products**, v. 117, p. 322–332, 2018.

ALHASSAN, F. H. et al. Synthesis of ferric-manganese doped tungstated zirconia nanoparticles as heterogeneous solid superacid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Intenational Journal of Green Energy**. v. 12, p. 987–994, 2016.

ALI, R. M. et al. Highly active and stable magnetically recyclable $CuFe_2O_4$ as a heterogenous **Fuel**, v. 268, p. 117297, 2020.

ALY, S. T. et al. Synthesis and Characterization of Biodiesel from Waste Cooking Oil and Virgin Oil. **International Journal of Engineering Research & Technology,** v. 9, 2019.

ALMEIDA, J. A. N. et al. **Combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustível tipo diesel**. 2000. Universidade Estadual de Santa Cruz-UESC, Ilhéus-BA.

ALMEIDA, R. M. et al. Improvements in acidity for TiO_2 and SnO_2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 179–182, 2014.

AL-MUHTASEBA, A. H. et al. Biodiesel production over a catalyst prepared from biomass-derived waste date pits. **Biotechnology Reports**, v. 20, p. e00284, 2018.

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY – AOCS, 5ed. Champaign, 2001. Section C: Commercial Fats and Oils, Ca 2b –38; Cd 3 –25; Cd 3d –63; Ce 1 –62.

ANDRADE, M. R. S. **MoO_3 suportado na MCM-41 como catalisador heterogêneo reutilizável na reação de transesterificação**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

ARAÚJO, C. D. M. et al. Biodiesel production from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p.445–452, 2013.

ASHOK, A. et al. Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, v. 163, p. 480–494, 2021.

ASLAN, V. et al. Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra L.*) seed oil using methanol, ethanol, NAOH, and KOH. **Energy**, v. 209, p. 118386, 2020.

AZIZ, M. A. A. et al. Transesterification of croton megalocarpus oil to biodiesel over WO_3 supported on sílica mesoporous-macroparticles catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 882–892, 2017.

BABU REDDY, L. P. et al. Role of molybdenum trioxide in enhancing the humidity sensing performance of magnesium ferrite/molybdenum trioxide composite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 98, p. 68–74, 2018.

BAIG, F. et al. Hydrothermal syntheses of Vanadium doped α–Fe_2O_3 cubic particles with enhanced photoelectrochemical activity. **Solar Energy**, v. 182, p. 332–339, 2019.

BAMBASE JR, M. et al. Biodiesel production from refined coconut oil using hydroxide impregnated calcium oxide by co-solvent method. **Renewable Energy**, v. 163, p. 571–578, 2021.

BASHIR, M. J. K. et al. Biodiesel fuel production from brown grease produced by wastewater treatment plant: Optimization of acid catalyzed reaction conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, p.103848, 2019.

BASTOS, R. R. C. et al. Optimization of biodiesel production using sulfonated carbon-based catalyst from an amazon agro-industrial waste. **Energy Conversion and Management**, v. 205, p. 112457, 2020.

BHATIA, S. K. et al. An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification technologies, **Fue**l, v. 285, p. 119117, 2021.

BHARTI, M. K. et al. Nanoferrites heterogeneous catalysts for biodiesel production from soybean and canola oil: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 2021. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01247-2.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.

BRASIL. **Decreto nº 6.514** de 22 de julho de 2008. Dispõe sobre as infrações e sanções administrativas ao meio ambiente, estabelece o processo administrativo federal para apuração destas infrações, e dá outras providências. Brasília: Casa civil, 2008.

CORBELLINI, L. et al. Hysteresis loops revisited: An efficient method to analyze ferroic materials. **Journal of Applied Physics**, v. 120, p. 124101, 2016.

CHANGMAI, B. et al. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advanced**, v. 10, p. 41625, 2020.

CHEN, Y. et al. Single-crystalline orthorhombic molybdenum oxide nanobelts: synthesis and photocatalytic properties. **CrysEngComn**, v. 12, p. 3740¬3747, 2010.

CHITHAMBARARAJ, A. et al. Preparation of h-MoO_3 and α-MoO_3 nanocrystals: comparative study on photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. **Physical Chemistry Chemical Physics,** v. 15, p. 14761¬14769, 2013.

CHITHAMBARARAJ, A. BOSE, A. C. Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO_3 nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8105¬ 8110, 2011.

CHONG, C. T. et al. Biodiesel sustainability: The global impact of potential biodiesel production on the energy-water-food (EWF) nexus. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101408, 2021.

CHUA, S. Y. et al. Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 41–60, 2020.

CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Keggin-structure heteropolyacid supported on alumina to be used in trans/esterification of high acid feedstocks. **RSC Advances**, v. 9. p. 23450–23458, 2019.

CONCEIÇÃO, L. R. V. et al. Synthesis of biodiesel from macaw palm oil using mesoporous solid catalyst comprising 12-molybdophosphoric acid and niobia. **Renewable Energy**, v. 113, p. 119–128, 2017.

CORRÊA, A. P. L. et al. Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advanced**, v. 10, p. 20245–20256, 2020.

DAREZERESHKI, E. One-step synthesis of hematite (α-Fe_2O_3) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. **Materials Letters**, v. 65, 642–645, 2011.

DAREZERESHKI, E. et al. Direct thermal decomposition synthesis and characterization of hematite (α-Fe_2O_3) nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, 91–97, 2012.

DAI, Y. et al. Synthesis and characterization of magnetic $LiFe_5O_8$-$LiFeO_2$ as a solid basic catalyst for biodiesel production. **Catalyst Communications**, v. 106, p. 20–24, 2018.

DANTAS, J. et al. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $NI_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 3026–3042, 2020.

DA SILVA, T. A. R. **"Biodiesel de Óleo Residual: Produção Através de Transesterificação por Metanólise e Etanólise Básica, Caracterização Físico-Química e Otimização Das Condições Reacionais"**. 2011. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

DA SILVA, L. C. M. **Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade**. 2014. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética). Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Instituto Politécnico de Bragança, 2014.

DA SILVA, A. M. **Avaliação do MoO_3 suportado em material micro-mesoporoso na reação de transesterificação do óleo de soja**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, 2019.

DEGANELLO, F.; TYAGI, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**. v. 64, p. 23–61, 2018.

DE PIETRE, M. K. **Produção de Biodiesel usando Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos Ácidos e Básicos.** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Faculdade de Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UEN, 2006.

DERRINGER, G., SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

DHAGE, S. R. et al. Low temperature fabrication of hexagon shaped h-MoO_3 nanorods and its phase transformation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 511–514, 2009.

DINIZ, V. A. **Preparação, Caracterização Estrutural e Magnética da Hexaferrita de Estrôncio Dopada Com Cobalto.** 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Cornélio Procópio, 2020.

DIAMANTOPOULOS, N. et al. Comprehensive Review on the Biodiesel Production using Solid Acid Heterogeneous Catalysts. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**, v.6, 2015.

ECOLEO- Coleta De Óleo Comestível. **Reciclagem**, 2021. Disponível em: <hhtps://ecoleo.org.br/projetos/6766-2/>. Acesso em: 05 mar. 2021.

EMBRAPA. **Agroenergia**. Disponível em: www.agencia.cnptia.embrapa.br. Acesso em: 10 mar. 2021.

FARIA, R. G. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de ferrita de bário.** 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais). Faculdade de Ciências do Materiais, Universidade de Brasília, 2014.

FARUQUE, M. O. et al. Application of Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Microalgal Oil—A Review. **Catalysts**, v.10, p. 1025, 2020.

FILHO, A. C. G. **Estudo da estrutura e propriedades magnéticas e elétricas das ferritas de Ni^{2+}/Zn^{2+} dopadas com Nd^{3+}**. 2014. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2014.

FONSECA, J. M. et al. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. **Energy Conversion and Management,** v.184, p.205–218, 2019.

GHAHFAROKHI, S. E. M., SHOBEGAR, E. M. Influence of pH on the structural, magnetic and optical properties of $SrFe_2O_4$ nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 12177–12186, 2020.

GAUR, A. et al. A review on factor affecting biodiesel production from waste cooking oil: An Indian perspective. **Materials Today: Proceedings**, 2020. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.432.

GARDY, J. et al. A magnetically separable SO_4/Fe-Al-TiO_2 solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalyst B: Environmental**, v. 234, p. 268–278, 2018.

GHALANDARI A. et al. Statistical Optimization of the Biodiesel Production Process Using a Magnetic Core-Mesoporous Shell KOH/Fe_3O_4@γ-Al_2O_3 nanocatalyst. **Chemical Engineering Technology**, v. 42, p. 89–99, 2018.

GHRIB T. et al. Structural, optical and electrical properties of the Zn doped MoO_3 deposited on porous silicon. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 297, p. 111537, 2019.

HU, S. et al. Nano-magnetic catalyst KF/CaO-Fe_3O_4 for biodiesel production. **Applied Energy**, v. 88, 2685–2690, 2011.

HUTCHINGS, G. J., VEDRINE, J. C. **Basic Principles in Applied Catalysis**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

ISHOLA, F. et al. Biodiesel production from palm olein: A sustainable bioresource for Nigeria. **Hellyon**, v. 6, p. e03725, 2020.

IZADKHAH, H. et al. Utilizing alternate target deposition to increase the magnetoelectric effect at room temperature in a single phase M-type hexaferrite. **MRS Communications**, v. 7, p. 97–101, 2017.

JADHAV, V. V. et al. **Basics of Ferrites: Structures and Properties. Bismuth Ferrite-Based Electrochemical Supercapacitors**. Springer Briefs in Material, 2020. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-16718-9_3.

JAMIL, U. et al. Copper and calcium-based metal organic framework (MOF) catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: A process optimization study. **Energy Conversion and Management**, v. 215, p. 112934, 2020.

KAUR, M. et al. Tungsten supported Ti/SiO_2 nanoflowers as reusable heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 116, p. 109–119, 2018.

KAZEMIFARD, S. et al. Assessment the activity of magnetic KOH/Fe_3O_4@Al_2O_3 core-shell nanocatalyst in transesterification reaction: effect of Fe/Al ratio on structural and performance. **Environmental Science and pollution Research**, v. 25, p. 32811–32821, 2018.

KEFENI, K. et al. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. **Separation and Purification Technology**. v. 188, p. 399–422, 2017.

KHODADARI, M. R. et al. Recent advances on the catalytic conversion of waste cooking oil. **Molecular Catalysis**, v. 494, p. 111128, 2020.

KITANO, T. et al. Brønsted Acid Generation of Alumina-Supported Molybdenum Oxide Calcined at High Temperatures: Characterization by Acid-Catalyzed Reactions and Spectroscopic Methods. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 371, p. 21–28, 2013.

KLINBUMRUNG, A. et al. Characterization of Orthorhombic α-MoO_3 Microplates Produced by aMicrowave Plasma Process. **Journal of Nanomaterials**, 2012.

KONG, L. B. et al. Magnetic, Ferroeletric, and Multiferroic Metal Oxides. **Metal Oxides**, p. 287–311, 2018.

LEE, H. V. et al. Process optimization design for jatropha-based biodiesel production using response surface methodology. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2420–2428, 2011.

Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002 e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/l11097.htm>. Acesso em: 10 mar. 2021.

LIMA, R. P. et al. Murumuru (*Astrocaryum murumuru* Mart.) butter and oils of buriti(*Mauritia flexuosa* Mart.) and pracaxi (*Pentaclethra macroloba* (Willd.)Kuntze) can be used for biodiesel production: Physico-chemicalproperties and thermal and kinetic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 536–544, 2017.

LIU, X. et al. Microwave-induced catalytic application of magnetically separable strontium ferrite in the degradation of organic dyes: Insight into the catalytic mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 195, p. 192–198, 2018.

LIU, Y. et al. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle $MgFe_2O_4$@Cao. **Fuel**, v. 164, p. 314–321, 2016.

MAHMOUD, H. R. et al. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO_2/SiO_2 catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel autocombustion route. **Renewable Energy**, v. 160, p. 42–51, 2020.

MARGHUSSIAN. Magnetic Properties of Nano-Glass Ceramics. **Processing, Properties and Applications**, p. 181–223, 2015.

MAROCO, J. **Análise Estatística** – Com utilização do SPSS, 2ª edição; Edições Sílabo; 2003.

MARIANSKI, M. et al. Structural Characterization of Molybdenum Oxide Nanoclusters Using Ion Mobility Spectrometry-Mass Spectrometry and Infrared Action Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 13, p. 7845–7853, 2018.

MELO, R. S. **Propriedades magnéticas de ferritas do tipo AFe_2O_4 (A= Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}) obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.** 2014. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Química, Universidade Federal do Maranhão, 2014.

MATHEW, D. S. et al. An overview of the structure and magnetism of spinel ferritenanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, 129, 51–65, 2007

MISHRA, V. K., RGOSWAMI, R. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, p. 273–289, 2017.

MOFIJUR, M. et al. Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. **Chemosphere**, v. 270, p. 128642, 2021.

MOHAMED A. M. O., PALEOLOGOS E. K. **Fundamentals of Geoenvironmental Engineering**. Understanding Soil, Water, and, Pollutant Interaction and Transport, p. 535–580, 2018.

MOHEBBI, S. et al. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO_3/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 2020.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 9th ed. Phoenix: Arizona State Universuty, 2017.

MORGAN, G. G., KUHNE, I. A. **Molecular magnetochemistry**. Practical Approaches to Biological Inorganic Chemistry, p. 69–119, 2020.

NARANG, S. B. et al. **Nickel Spinel Ferrites: A review**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 519, p. 167163, 2021.

NAVAJAS, A. et al. Catalytic performance of bulk and Al_2O_3-supported molybdenum oxide for the production of biodiesel from oil with high free fatty acids content. **Catalyst**, v. 10, p. 158, 2020.

NAVANEETH, P. V. et al. Predicting the effect of biodiesel composition on the performance and emission of a compression ignition engine using a phenomenological model. **Fuel**, v. 293, p. 120453, 2021.

NETO, A. S. **Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas de Ferritas de Níquel-Cobre**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química). Faculdade de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2016.

OLIVEIRA, T. et al. **Um Estudo de Matérias-Primas para Fabricação de Biodiesel.** Educação, Gestão e Sociedade: revista da Faculdade Eça de Queirós, ISSN 2179-9636, Ano 7, n. 27, agosto de 2017.

OLIVEIRA, A. N. et al. Bentonites Modified with Phosphomolybdic Heteropolyacid (HPMo) for Biowaste to Biofuel Production. **Materials**, v. 12, p. 1431, 2019.

ONUKWULI, D. O. et al. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 103–110, 2017.

PARDESHI, S. K., PAWAR, R. Y. $SrFe_2O_4$ complex oxide an effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, p. 35–43, 2011.

PETER, A. S. et al. Optimization of biodiesel production by Transesterification of palm oil and evaluation of biodiesel quality. **Materials Today Proceedings**, 20202. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.995.

PINTO, B. F. et al. Effect of calcination temperature on the application of molybdenum trioxide acid catalyst: Screening of substrates for biodiesel production. **Fuel**, v. 239, p. 290–296, 2019.

PURANDARADAS, A. et al. Development and quantification of biodiesel production from chicken feather meal as a cost-effective feedstock by using green technology. **Biochemistry and Biophysics Reports**, v. 14, p. 133–139, 2018.

QU, T. et al. Preparation of calcium modified Zn-Ce/Al_2O_3 heterogeneous catalyst for biodiesel production through transesterification of palm oil with methanol optimized by response surface methodology. **Fuel**, v. 284, p. 118986, 2021.

RAHIMI, T. et al. Catalytic performance of MgO /Fe_2O_3-SiO_2 core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of Camelina sativa seed oil: Optimization by RSM-CCD method. **Industrial Crops & Products**. v. 159, p. 113065, 2021.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Quimica**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Quimica**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAVI, A. et al. Contemporary approaches towards augmentation of distinctive heterogeneous catalyst for sustainable biodiesel production. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100906, 2020.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic Nanomaterials in Catalysis: Advanced Catalysts for Magnetic Separation and Beyond. **Green Chemistry**, v. 16, p. 2906–2933, 2014.

SAHU, O. Characterisation and utilization of heterogeneous catalyst from waste rice-straw for biodiesel conversion. **Fuel**, v. 287, p. 119543, 2021.

SALEH, H. I. Reaction Mechanisms of Strontium Ferrites Synthesis. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 49, p. 341–348, 2002.

SALIMI, Z., HOSSEINI, S. A. Study and optimization of conditions of biodiesel production from edible oils using ZnO/$BiFeO_3$ nano magnetic catalyst. **Fuel**, v. 239, p. 1204–1212, 2019.

SANI, Y. M. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140– 161, 2014.

SANKARANARAYANAN, T. M. et al. Transesterification of sunflower oil over MoO_3 supported on alumina. Applied Catalysis A: General, v. 409– 410, p. 239– 247, 2011.

SANTOS, N. A. V. **Catalisadores Sólidos Funcionalizados com Núcleo Magnético de Magnetita: Síntese, Caracterização e Aplicação na Produção de Biodiesel**. 2016. Tese (Doutorado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, 2016.

SANTOS, R. C. R. **Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo–Cu (Ni ou Co) Suportado em Alumina para Conversão do Glicerol A. Intermediários Químicos**. 2016. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Química, Universidade Estadual do Ceará, 2016.

SAQIB, H. et al. Structural, vibrational, electrical, and magnetic properties of mixed spinel ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation. **AIP Advances**, v. 9, p. 055306, 2019.

SEFFATI, K. et al. Enhanced biodiesel production from chicken fat using Cao/$CuFe_2O_4$ nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties. **Fuel**, v. 235, p. 1238–1244, 2019.

SENA, N. C. **Síntese e caracterização de nano partículas magnéticas à base de ferritas de gadolínio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Física). Faculdade de Física, Universidade de Brasília, 2012.

SHAIKH, S. F. et al. **Types, Synthesis methods and applications of ferrites**. In: Mane RS, Jadhav V, editors. Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices, Elsevier, p. 51–82, 2020.

SHI, M. et al. Influence of crystal of Fe_2O_3 in magnetism and activity of nanoparticle CaO@Fe_2O_3 for biodiesel production. **Fuel**, v. 197, p. 343–347, 2017.

SINGH, M. et al. Detection of liquefied petroleum gas below lowest explosion limit (LEL) using nanostructured hexagonal strontium ferrite thin film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 249, p. 96–104, 2017.

SILVA, C. et al. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 5304–5309, 2007.

SILVA, A. L. et al. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. **Cerâmica**, v. 65, p. 13-27, 2019.

SILVEIRA, Z. de C. **Análise estatística e otimização de parâmetros de projeto em componentes de sistemas mecânicos**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

SLIMANI, Y. et al. Magnetic nanoparticles based nanocontainers for biomedical application. **Smart Nanocontainers**, p. 229–250, 2020.

SMALHEISER, N. R. How to Make your Experiments Robust and Reproducible. **Data Literacy**, p. 149–155, 2017.

THAGARAJ, B. et al. Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, v. 3, p. 2–23, 2019.

TATARCHUK, T. et al. **Spinel Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Crystal Structure, Properties, and Perspective Applications. Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications**. Springer Proceedings in Physics, 2017.

THANGASAMY, P. et al. One-dimensional growth of hexagonal rods of metastable h-MoO_3 using one-pot, rapid and environmentally benign supercritical fluid processing. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 99, p. 189–193, 2018.

TÖPFER, J. et al. Hexagonal ferrites of X-, W-, and M-type in the system Sr–Fe–O: A comparative study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 226, p. 133–141, 2015.

VIJAYARAGHAVAN, T. et al. Rapid and efficient visible light photocatalytic dye degradation using AFe_2O_4(A = Ba, Ca and Sr) complex oxides. **Materials Science and Engineering B**, v. 210, p. 43–50, 2016.

VINOSHA, P. A. et al. Nanocrystalline ferrite (MFe_2O_4, M=Ni, Cu, Mn and Sr) photocatalysts synthesized by homogeneous Co-precipitation technique. **Optik**, v. 157, p. 441–448, 2018.

XIA, A. et al. Hexagonal $SrFe_{12}O_{19}$ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 332, p. 186–191, 2013.

XIA, A. et al. M-type $SrFe_{12}O_{19}$ ferrites obtained by using cubic or spindle-like α-Fe_2O_3 as Fe sources: A comparative study. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, 276–281, 2019.

XIE, W., ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO_3–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 34–42, 2014.

XIE, W., WANG, H. Synthesis of heterogenized polyoxometalate-based ionic liquids with Brönsted-Lewis acid sites: A magnetically recyclable catalyst for biodiesel production from low-quality oils. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 87, p. 162–172, 2020.

XU, Y. et al. Hydrothermal Synthesis of Hexagonal MoO_3 and Its Reversible Electrochemical Behavior as a Cathode for Li-Ion Batteries. **Electronic Materials Letters**, v. 9, p. 693–696, 2013.

XUE, B. J. et al. Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic $CaFe_2O_4$-$CaFe_2O_5$-based catalyst. **Energy**, v. 68, p. 584–591, 2014.

YADAV, R. S. **3- Spinel ferrite nanoparticles**. Advanced Spinel Ferrite Nanocomposites for Eletromagnetic Interference Shielding Applications, p. 43–76, 2021.

YAHYA, N. Y. et al. Characterization and parametric study of mesoporous calcium titanate catalyst for transesterification of waste cooking oil into biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 129, p. 275–283, 2016.

YAAKOB, Z. et al. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18, p.184–193, 2013.

YOUSEF, R. et al. A study of Structural Properties of $CuMn_2O_4$ Synthesized by Solid State Method. **Advances in Physics Theories and Applications**, v. 71, 2018.

WAGNER JR, J. R. **Extrusion** (second edition). The Definitive Processing Guide and Handbook Plastics Design Library, p.291–308, 2014.

WANG, J. et al. An efficient MoO_3 catalyst for in-practical degradation of dye wastewater under room conditions. **Catalysis Communications**, v. 92, p. 100–104, 2017.

WONG, Y. C. et al. Structural and magnetic studies of $SrFe_{12}O_{19}$ by sol-gel method. **Procedia Engineering**, v. 76, 45–52, 2014.

WONGKRUA, P. et al. Synthesis of h- and α-MoO_3 by Refluxing and Calcination Combination: Phase and Morphology Transformation, Photocatalysis, and Photosensitization. **Journal of Nanomaterials**, 2013. http://dx.doi.org/10.1155/2013/702679.

ZHANG, P. et al. Magnetic solid base catalyst $CaO/CoFe_2O_4$ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 317, 1125–1130, 2014.

ZHANG, P. et al. Sr doping magnetic CaO parcel ferrite improving catalytic activity on the synthesis of biodiesel by transesterification. **Fuel**, v. 186, p. 787–791, 2016.