



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

HIARLA CRISTINA LIMA DOS SANTOS

**SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO BÁSICO
APLICADO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

BELÉM
2023

HIARLA CRISTINA LIMA DOS SANTOS

**SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO BÁSICO
APLICADO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

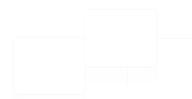
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará - Campus Belém, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Leyvison Rafael Vieira da Conceição.

BELÉM

2023



HIARLA CRISTINA LIMA DOS SANTOS

**SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO MAGNÉTICO BÁSICO
APLICADO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

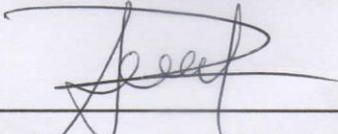
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Pará - Campus Belém, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

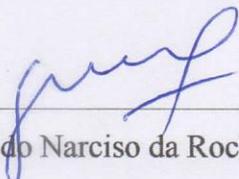
DATA DE AVALIAÇÃO: 30/08/23.

CONCEITO: APROVADO.

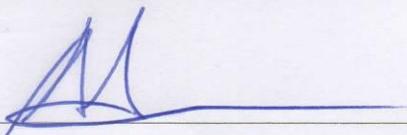
BANCA EXAMINADORA



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



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



Prof. Dr. Luís Adriano Santos do Nascimento
(PPGQ/ICB/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)**

C933s Cristina Lima dos Santos, Hiarla.
SÍNTESE DE CATALISADOR HETEROGÊNEO
MAGNÉTICO BÁSICO APLICADO NO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE BODIESEL / Hiarla Cristina Lima dos Santos. —
2023.
82 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, 2023.

1. Catalisador heterogêneo magnético. 2. ferrita de cobre.
3. aluminato de sódio. 4. produção de biodiesel. 5.
transesterificação. I. Título.

Dedico esse trabalho aos meus pais, que me deram suporte durante essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo cuidado de uma vida inteira e por terem sempre me incentivado em qualquer empreitada que eu viria a iniciar.

Ao meu orientador, professor Rafael Vieira, por me acolher em seu grupo de pesquisa. Agradeço a paciência, apoio, disponibilidade e confiança.

Ao Matheus Gonçalves, por ter me acompanhado nesse período de mestrado, agradeço por toda a ajuda e incentivo. Meus dias eram melhores com a tua companhia.

Ao Vicente Lima, por todas as conversas e bons momentos.

Aos membros do Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO) e Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC), pelo auxílio no dia a dia e pelos momentos de descontração, além das contribuições no andamento desta pesquisa. O LCO e o LAPAC se tornaram a minha segunda casa ao longo de mais de 3 anos, finalizo esse ciclo extremamente grata por toda a experiência e aprendizado obtido.

Ao professor Alexandre Da Cas Viegas, pelas medidas de magnetização das amostras por VSM na UFRGS.

Ao professor Bruno Figueira, pela análise de DRX na UFOPA.

À professora Patrícia da Luz, pelas análises de MEV e EDS no IFPA.

Por fim, agradeço ao órgão de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro, código de financiamento 001.

“De tudo, ficaram três coisas: a certeza de que estamos sempre começando, a certeza de que era preciso continuar e a certeza de que seria interrompido antes de terminar. Fazer da interrupção um caminho novo. Fazer da queda um passo de dança, do medo uma escada, do sono uma ponte, da procura um encontro”.

(Fernando Sabino)

RESUMO

Esta pesquisa foca no desenvolvimento de um catalisador heterogêneo básico magnético, utilizando, pela primeira vez, NaAlO_2 como espécie ativa suportada em um material magnético CuFe_2O_4 , sendo altamente estável e efetivo para a produção de um produto de alto valor agregado, como o biodiesel. Com esse propósito, uma série de catalisadores ($x\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$) foram sintetizados com sucesso por meio de métodos convencionais e de baixo custo como coprecipitação e impregnação, sendo cada um avaliado na reação de transesterificação do óleo de soja. As características do catalisador de melhor desempenho $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram elucidadas por técnicas como basicidade por titulação ácido-base, DRX, FTIR, MEV, EDS, TG/DTG e VSM. Para a otimização do teor de éster do biodiesel, o planejamento fatorial composto central (FCCD) integrado à metodologia de superfície de resposta (MSR) foi empregado para avaliar o efeito da temperatura de reação, razão molar MeOH :óleo, concentração de catalisador e tempo de reação no processo. O modelo de regressão apresentou $R^2 = 0,9394$ e atingiu experimentalmente teor de éster máximo de 95,9% (erro relativo $< 5\%$) atribuído ao biodiesel obtido nas seguintes condições ótimas de reação: temperatura de 95 °C, razão molar MeOH :óleo de 13:1, concentração de catalisador de 8% e tempo de 60 min. O catalisador $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ apresentou performance catalítica estável por quatro ciclos de transesterificação ($> 90\%$) e propriedade magnética eficiente para o processo de separação e recuperação do catalisador ($M_s = 23,62 \text{ emu g}^{-1}$). Os resultados mostraram que as propriedades físico-químicas do biodiesel estavam em conformidade com a norma ASTM D6751. Por fim, este extensivo estudo revela o catalisador heterogêneo básico magnético $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ como uma alternativa prática e promissora para o processo de produção de um biocombustível sustentável.

Palavras-chave: Catalisador heterogêneo magnético, ferrita de cobre, aluminato de sódio, produção de biodiesel, transesterificação.

ABSTRACT

This research focus on the development of a basic magnetic heterogeneous catalyst, using, for the first time, NaAlO_2 as an active species supported in a magnetic material, CuFe_2O_4 , being highly stable and effective to produce value-added products, such as biodiesel. With this purpose, a series of catalysts ($x\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$) have been successfully synthesized by means of conventional and low-cost methods, such as coprecipitation and impregnation, each one being assessed in the soybean oil transesterification reaction. The features of the $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ catalyst with the higher performance have been elucidated through techniques such as basicity by acid-base titration method, XRD, FTIR, SEM, EDS, TG/DTG and VSM. To optimize the biodiesel's ester content, the face-centered central composite design (FCCD), integrated with the response surface methodology (RSM), was employed to assess the effect of the following aspects on the process: reaction temperature, MeOH:oil molar ratio, catalyst dosage and reaction time. The regression model presented $R^2 = 0.9394$ and experimentally reached a maximum ester content of 95.9% (relative error < 5%) attributed to the biodiesel attained under the following optimal reaction conditions: temperature of 95 °C, MeOH:oil molar ratio of 13:1, catalyst dosage of 8% and time of 60 min. The $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ catalyst presented a stable catalytic performance during four transesterification cycles (>90.0%) and an efficient magnetic property for the catalyst separation and recovery process ($M_s = 23.62 \text{ emu g}^{-1}$). The results showed that the biodiesel's physicochemical properties were in compliance with ASTM D6751 standard. Finally, this extensive study reveals the basic magnetic heterogeneous catalyst $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ as a practical and promising alternative to produce a sustainable biofuel.

Keywords: Magnetic heterogeneous catalyst, copper ferrite, sodium aluminate, biodiesel production, transesterification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução anual da produção de biodiesel B100 (2012 – 2021).....	18
Figura 2 – Reação de transesterificação	18
Figura 3 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel B100 (2012 – 2021).....	19
Figura 4 – Formas de utilização de materiais magnéticos em sistemas catalíticos	22
Figura 5 – Separação magnética.....	22
Figura 6 – Orientação dos spins nas subredes cristalinas do Fe_3O_4	24
Figura 7 – Representação de curva de histerese típica de um material magnético	25
Figura 8 – Classificação das ferritas.....	26
Figura 9 – Representações da estrutura cristalina da ferrita espinélica.....	27
Figura 10 – Direção de rotação dos íons magnéticos no espinélio.....	28
Figura 11 – Esquema de síntese do catalisador heterogêneo básico magnético $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	34
Figura 12 – Desempenho catalítico e basicidade do catalisador magnético $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ com diferentes concentrações de NaAlO_2	39
Figura 13 – Padrões de DRX do NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	41
Figura 14 – O espectro infravermelho do NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$	43
Figura 15 – Micrografias dos materiais (a) NaAlO_2 5000× e (b) NaAlO_2 10000×, (c) CuFe_2O_4 5000× e (d) CuFe_2O_4 10000×, (e) 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 5000× e (f) 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 10000 ×.....	44
Figura 16 – Análise de EDS do suporte magnético CuFe_2O_4 : (a) espectros EDX e análise química de superfície, (b) e (c) mapeamento elementar.....	45
Figura 17 – Análise de EDS do catalisador magnético 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$: (a) espectros EDX e análise química de superfície, (b) e (c) mapeamento elementar.....	46
Figura 18 – Gráficos de TG/DTG das amostras (a) NaAlO_2 , (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ e do (c) catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$	47
Figura 19 – (a) Curvas de histerese da amostra CuFe_2O_4 e do catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ obtidas por VSM e (b) ilustração esquemática: processo de separação magnética do catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ dos produtos da reação por ímã externo.....	49
Figura 20 – Diagrama de Pareto para efeitos padronizados	54
Figura 21 – Gráfico dos valores preditos vs. os valores observados para o teor de éster.....	55

Figura 22 – (a) Distribuição normal dos resíduos e (b) relação entre os valores preditos <i>vs.</i> os resíduos.....	56
Figura 23 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação <i>vs.</i> razão molar MeOH:óleo.....	58
Figura 24 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação <i>vs.</i> concentração de catalisador.....	59
Figura 25 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação <i>vs.</i> tempo de reação	60
Figura 26 – Superfície de resposta das variáveis razão molar MeOH:óleo <i>vs.</i> concentração de catalisador.....	61
Figura 27 – Superfície de resposta das variáveis razão molar MeOH:óleo <i>vs.</i> tempo de reação	62
Figura 28 – Superfície de resposta das variáveis concentração de catalisador <i>vs.</i> tempo de reação.....	63
Figura 29 – Função de desejabilidade de Derringer.....	64
Figura 30 – Reutilização e recuperação do catalisador 25-NaAlO ₂ /CuFe ₂ O ₄	67
Figura 31 – (a) Análise de EDS e (b) análise de VSM para o catalisador 25-NaAlO ₂ /CuFe ₂ O ₄ recuperado após o quinto ciclo de reação	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de materiais magnéticos e seu comportamento	23
Tabela 2 – Resumo das vantagens e desvantagens das principais técnicas de síntese	29
Tabela 3 – Estudo comparativo das propriedades magnéticas da CuFe_2O_4 obtida por diferentes métodos de síntese.	30
Tabela 4 – Catalisadores baseados em ferritas aplicados na síntese de biodiesel reportados na literatura.....	31
Tabela 5 – Catalisadores baseados em NaAlO_2 aplicados na síntese de biodiesel.....	32
Tabela 6 – Variáveis independentes e níveis codificados do planejamento experimental	37
Tabela 7 – Matriz experimental e resultados obtidos para o planejamento FCCD	50
Tabela 8 – ANOVA para análise de variância do modelo quadrático.....	52
Tabela 9 – Resultados obtidos para a validação dos valores preditos pelo modelo	64
Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do biodiesel produzido pelo catalisador magnético 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e seus limites	65
Tabela 11 – Dados comparativos da produção de biodiesel usando diferentes catalisadores heterogêneos básicos relatados na literatura.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácidos Graxo Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel puro
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia
FAME	do inglês “ <i>Fatty Acid Methyl Ester</i> ”
FCCD	Delineamento Composto Central do tipo Face Centrada
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FID	do inglês “ <i>Flame Ionization Detector</i> ”
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	do inglês “ <i>Metal Organic Framework</i> ”
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
TE	Teor de éster
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Primeira derivada da perda de massa
VSM	Magnetometria de Amostra Vibrante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	Biodiesel: aspectos gerais e tecnologias	17
3.2	Catalisadores magnéticos	21
3.2.1	Características e processo de separação	21
3.2.2	Propriedades magnéticas	23
3.3	Ferritas	25
3.3.1	Ferrita de cobre	27
3.3.1.1	Cristaloquímica	27
3.3.2	Métodos de síntese	28
3.3.3	Catalisadores baseados em ferritas aplicados na síntese de biodiesel	30
3.4	Aluminato de sódio	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Materiais	33
4.2	Síntese do sólido catalítico magnético básico (NaAlO ₂ /CuFe ₂ O ₄)	33
4.2.1	Síntese do suporte magnético CuFe ₂ O ₄	33
4.2.2	Processo de impregnação do NaAlO ₂ sobre o suporte CuFe ₂ O ₄	34
4.3	Técnicas para a caracterização do catalisador	35
4.3.1	Basicidade	35
4.3.2	Difração de Raios-X (DRX)	35
4.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	35
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.3.5	Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)	36
4.3.6	Análise Termogravimétrica (TG)	36
4.3.7	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	36
4.4	Reação de transesterificação	36
4.5	Planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta	36
4.6	Determinação do teor de éster nas amostras de biodiesel por CG-FID	37

4.7 Caracterização do biodiesel	38
4.8 Avaliação da capacidade de reutilização do catalisador magnético	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Efeito da concentração de NaAlO₂ na performance do catalisador NaAlO₂/CuFe₂O₄	39
5.2 Difração de Raios-X (DRX)	41
5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	42
5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.5 Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)	45
5.6 Análise Termogravimétrica (TG)	46
5.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)	48
5.8 Construção do modelo preditivo para otimização da produção de biodiesel	50
5.8.1 Modelo de regressão.....	50
5.8.2 Metodologia de superfície de resposta	57
5.9 Otimização e validação do modelo	63
5.10 Avaliação das especificações do biodiesel	64
5.11 Investigação da capacidade de reutilização do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄	66
5.12 Comparação do desempenho catalítico do sólido 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ com outros catalisadores para produção de biodiesel relatados na literatura	69
6 CONCLUSÃO	71
REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

O aumento na demanda energética associada com o uso majoritário de combustíveis fósseis estimulou a busca e incorporação de novas tecnologias envolvendo fontes alternativas para a produção de energia (Marinković *et al.*, 2022; Okonkwo *et al.*, 2023). Nesse cenário, o biodiesel é considerado um dos meios alternativos mais proeminentes dos biocombustíveis, uma vez que suas propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel de petróleo permitem sua utilização sem modificações em motores (Chua *et al.*, 2020). Além disso, o biodiesel oferece vantagens como seu caráter renovável, biodegradável, não inflamável, não tóxico e sem enxofre, ao contrário do diesel de petróleo (Da Conceição *et al.*, 2016). O biodiesel é composto de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeias longas, sendo obtido por meio de processos como a transesterificação (de triglicerídeos) e a esterificação (de ácidos graxos livres) empregando catalisadores homogêneos (ácidos ou básicos) e heterogêneos (ácidos, básicos ou enzimáticos) (Bastos *et al.*, 2020; Liow *et al.*, 2022).

O emprego de catalisadores heterogêneos sólidos é notável na produção de biodiesel por tornar o processo mais sustentável e econômico, pois viabiliza a etapa de separação do catalisador e sua reutilização nos ciclos de reação consecutivos (Mohiddin *et al.*, 2021). À vista disso, a fabricação de novos catalisadores heterogêneos suportados com características como alta estabilidade química e térmica, alta atividade para melhores taxas de reação e interação sinérgica benéfica vem ganhando destaque (Mukhtar *et al.*, 2022). Dessa forma, uma grande variedade de catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel vem sendo desenvolvidos e estudados como os óxidos metálicos (Baskar *et al.*, 2018), zeólitas (Yusuff *et al.*, 2022), hidrotalcitas (Kumar *et al.*, 2023), heteropoliácidos suportados (Da Conceição *et al.*, 2017) e carvões (Corrêa *et al.*, 2020).

Recentemente, uma nova classe de catalisadores heterogêneos baseados na utilização de suportes com propriedades magnéticas para a produção de biodiesel tem atraído atenção. A separação magnética é uma abordagem simples e fácil que permite a separação do catalisador pela aplicação de um campo magnético externo, mesmo em meios reacionais viscosos (Xie & Li, 2023). Comparado à catalisadores heterogêneos tradicionais, a taxa de recuperação de catalisadores magnéticos é mais rápida, reduzindo o custo total do processo (Quah *et al.*, 2019). Os principais materiais magnéticos utilizados como suporte catalítico para a produção de biodiesel são a hematita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4) e ferrita (MFe_2O_4 , M = metal de transição) (Gardy *et al.*, 2018; Helmi & Hemmati, 2021; Gonçalves *et al.*, 2021a).

A procura por catalisadores heterogêneos básicos mais eficientes para a conversão de fontes lipídicas renováveis em produtos de alto valor agregado é crescente devido a sua elevada atividade catalítica em condições brandas de reação (Mukhtar *et al.*, 2022). Sendo assim, o aluminato de sódio (NaAlO_2) surge como um composto altamente básico com potencial para aplicação na síntese de biodiesel (Cherikkallinmel *et al.*, 2015; Mutreja *et al.*, 2012). O NaAlO_2 é um reagente de baixo custo e amplamente disponível (Ramesh *et al.*, 2018). No entanto, a sua natureza corrosiva e higroscópica dificulta a sua utilização direta em sistemas reacionais. Portanto, utilizar a fase NaAlO_2 em um suporte adequado é uma estratégia que vem sendo usualmente adotada para criar sítios básicos mais estáveis e acessíveis, além de aumentar a praticidade do catalisador (Ning *et al.*, 2019; Ning *et al.*, 2021). O catalisador $\text{NaAlO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado por Zhang *et al.* (2020) apresentou eficiência para a obtenção de biodiesel com rendimento de 97,65% atingido nas condições de temperatura de reação de 64,72 °C, razão molar MeOH:óleo de 20,79:1, concentração de catalisador de 10,89% (m/m) e tempo de reação de 3.0 h, com capacidade de reutilização por 6 ciclos de transesterificação.

Não se tem relatos reportados na literatura de catalisadores magnéticos baseados em NaAlO_2 aplicados às reações de transesterificação. Assim, a novidade dessa pesquisa consiste no desenvolvimento de um novo catalisador heterogêneo bifuncional, explorando a interação sinérgica do componente básico altamente ativo (NaAlO_2) na superfície de um suporte com propriedades magnéticas (ferrita de cobre, referida como CuFe_2O_4) para a produção de biodiesel. Como vantagem técnica, o uso da CuFe_2O_4 como matriz catalítica facilita o processo de separação do catalisador por um campo magnético externo, tornando-o mais eficiente e econômico.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo propõe sintetizar e avaliar o desempenho do catalisador heterogêneo magnético básico, constituído de aluminato de sódio (NaAlO_2) suportado em ferrita de cobre (CuFe_2O_4), na conversão do óleo de soja em biodiesel metílico, por meio da reação de transesterificação.

2.2 Objetivos específicos

A fim de atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram determinados:

- a) Sintetizar ferrita de cobre (CuFe_2O_4) a partir do método de coprecipitação;
- b) Suportar o NaAlO_2 sobre a ferrita espinélica por impregnação via úmida;
- c) Caracterizar o catalisador por meio de técnicas instrumentais como DRX, FTIR, MEV/EDS, TG/DTG, VSM e basicidade;
- d) Investigar a influência da concentração de NaAlO_2 presente na composição do catalisador magnético no processo de transesterificação;
- e) Realizar um planejamento experimental objetivando avaliar o efeito das variáveis (temperatura, razão molar, tempo e concentração de catalisador) na produção de biodiesel e otimizar o processo através de metodologia de superfície de resposta;
- f) Estudar a reutilização do catalisador magnético na síntese de biodiesel.

3 REVISÃO DA LITERATURA

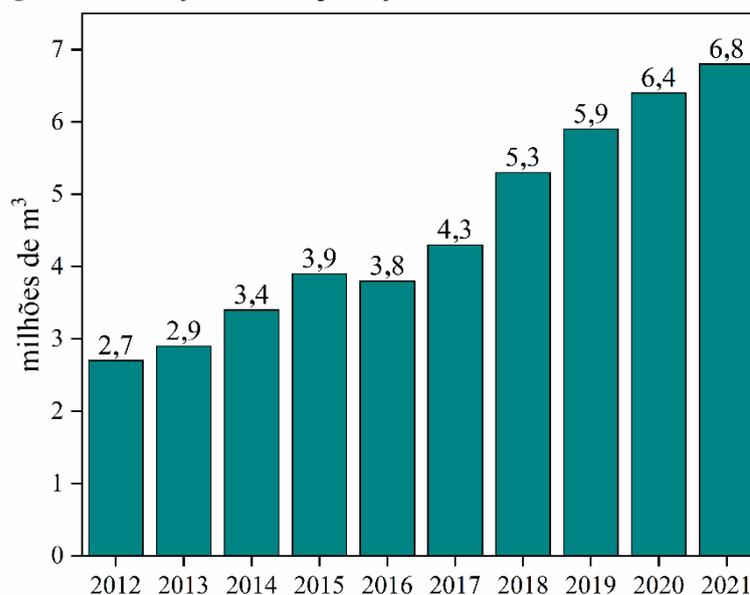
3.1 Biodiesel: aspectos gerais e tecnologias

Diversos esforços têm sido feitos no âmbito de desenvolver combustíveis renováveis e economicamente viáveis para suprir a demanda energética e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (Salaheldeen *et al.*, 2021; Oliveira; Coelho, 2017). Nesse cenário, o biodiesel surge como uma alternativa viável devido ao seu caráter renovável e sustentável, além do baixo perfil de emissão (Pydimalla *et al.*, 2023). O biodiesel tem propriedades semelhantes ao diesel de petróleo, o que permite sua utilização em motores a diesel na sua forma pura (B100) ou misturado com outros combustíveis em diferentes porcentagens (Topare *et al.*, 2021).

Em termos químicos, a estrutura do biodiesel baseia-se em ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa (C14 - C24), sendo um produto de alto valor agregado obtido a partir da transformação de biomassas renováveis, tais como óleos e gorduras (Rizwanul Fattah *et al.*, 2020; Ewunie *et al.*, 2021). Entre as inúmeras vantagens da utilização do biodiesel, destacam-se a menor emissão de CO₂, enxofre, ser melhor lubrificante, menor viscosidade, maior ponto de fulgor e número de cetanos, além da possibilidade de utilização sem adaptações em motores de ignição por compressão (Aghbashlo *et al.*, 2021; Sahu, 2021).

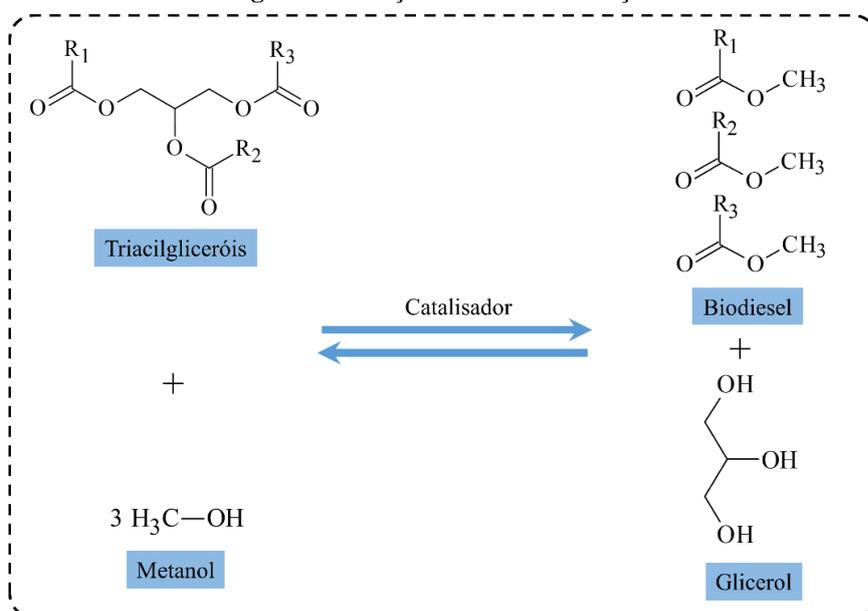
Os dados da ANP (2022) apontam que o Brasil é o segundo maior produtor e consumidor mundial de biodiesel com produção nacional de 6,8 milhões de m³ no ano de 2021 (Figura 1). Esse pode ser utilizado diretamente ou misturado ao diesel e a indústria no país responde positivamente ao aumento das misturas obrigatórias. Recentemente, o percentual de biodiesel adicionado ao óleo diesel foi ampliado de 10% para 12%, tornando a produção de biodiesel, em 2021, 5% superior em relação ao ano de 2020.

A qualidade do biodiesel pode ser afetada, principalmente, por fatores como método de síntese escolhido, matéria-prima utilizada e tipo de catalisador selecionado (Mofijur *et al.*, 2021). De um modo geral, a produção de biodiesel pode ser realizada através de quatro métodos: (1) uso direto e mistura, (2) microemulsão, (3) craqueamento térmico e (4) transesterificação ou esterificação (Rezania *et al.*, 2019).

Figura 1 – Evolução anual da produção de biodiesel B100 (2012 – 2021).

Fonte: ANP (2022).

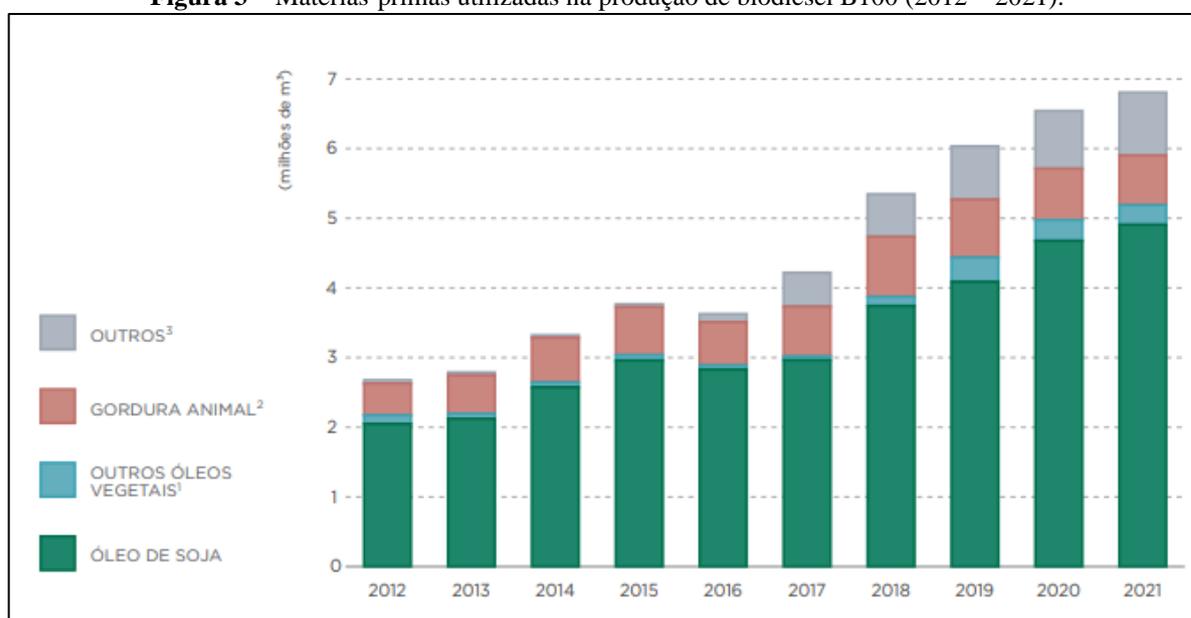
Tradicionalmente, a produção de biodiesel ocorre pela rota de transesterificação devido a sua simplicidade. Esse processo permite o emprego de diversos tipos de catalisadores, tais como catalisadores homogêneos e heterogêneos de natureza ácida/básica (Nayab *et al.*, 2022). A reação de transesterificação (Figura 2) tem caráter reversível e ocorre entre uma fonte de triacilglicerol e álcoois (metanol ou etanol) que resulta em biodiesel e glicerol como subproduto, na presença de um catalisador adequado. O metanol é amplamente utilizado no processo devido ao seu baixo custo e forte reatividade (Ahmed *et al.*, 2023).

Figura 2 – Reação de transesterificação.

Fonte: Autora.

De modo geral, toda substância (óleo ou gordura) que apresenta triacilgliceróis em sua composição pode ser empregada na produção de biodiesel, mas óleos não comestíveis podem conter ácidos graxos livres (AGL) (Pan *et al.*, 2022). Diversas matérias-primas podem ser empregadas na síntese de biodiesel, cada uma com sua composição química e pureza particular (Yaashikaa; Kumar; Karishma, 2022). O perfil de matérias-primas comumente utilizadas na produção de biodiesel no Brasil é apresentado na Figura 3. O gráfico revela o óleo de soja como principal fonte lipídica utilizada para o processo de produção de biodiesel (equivalente a 72,1% do total), com um aumento de 4,9% quando comparado ao ano de 2020 (ANP, 2022).

Figura 3 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel B100 (2012 – 2021).



Fonte: ANP (2022).

Para a seleção da matéria-prima para a fabricação de biodiesel, leva-se em consideração fatores básicos como aspecto econômico e disponibilidade local. A utilização de biomassas disponíveis localmente oferece vantagens como segurança energética, desenvolvimento agrícola e oportunidades de emprego (Jain; Kumar; Chaube, 2021). Em geral, as matérias-primas são categorizadas em três gerações: primeira (biomassas comestíveis), segunda (biomassas não comestíveis) e terceira geração (derivados de algas). As matérias-primas da primeira geração geram biodiesel de boa qualidade com biomassas plantadas localmente e produção consolidada. Cerca de 95% da indústria utiliza esse tipo de fonte lipídica como soja, palma, girassol e óleo de coco (Mukhtar *et al.*, 2022).

O desenvolvimento de novas tecnologias para tornar a produção de biodiesel mais viável, econômica e sustentável é um campo de pesquisa crescente, especialmente, em relação a fabricação de catalisadores adequados para o processo (Nayab *et al.*, 2022). A busca por catalisadores mais eficientes e práticos para substituir catalisadores heterogêneos convencionais é de grande interesse científico (Gouda; Dhakshinamoorthy; Rokhum, 2022).

Em suma, o catalisador é uma espécie química que acelera a progressão da reação de transesterificação. Quando avaliado os diferentes tipos de catalisadores, os catalisadores heterogêneos destacam-se devido a possibilidade de recuperação no final da reação e posterior reaplicação em um novo sistema reacional, trazendo benefícios ao processo do ponto de vista econômico e ambiental (Nawaz *et al.*, 2022). Contudo, problemas associados à difusão, condições reacionais abruptas e taxa de reação lenta tornam inviável a substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos na indústria. Dessa forma, estudos são conduzidos para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos mais adequados e eficientes (Mohiddin *et al.*, 2021).

Assim como as matérias-primas, a escolha do tipo de catalisador empregado pode afetar a rota da reação determinada, as propriedades do biodiesel e o custo de produção (Esmi; Borugadda; Dalai, 2022). Em geral, os catalisadores heterogêneos químicos são classificados como sólidos de caráter básico, ácido e bifuncional (ácido/básico) (Athar; Zaidi, 2020).

Catalisadores heterogêneos básicos podem ser empregados no processo de transesterificação em uma única etapa, utilizando matérias-primas refinadas (contendo até 3% de AGL) em condições de reação brandas (Mansir *et al.*, 2018). Essa classe destaca-se por sua natureza não corrosiva, elevada atividade catalítica produzindo biodiesel de alta qualidade, fácil separação e maior vida útil do catalisador. Por outro lado, existem desvantagens como limitações de difusão, lixiviação de sítios ativos, saponificação como reação colateral e taxa de reação lenta quando comparado à catalisadores homogêneos (Abdullah *et al.*, 2017). Para a indústria, os catalisadores homogêneos básicos ainda é a alternativa mais viável por serem cineticamente mais rápidos (Athar & Zaidi, 2020).

Catalisadores heterogêneos ácidos apresentam potencial para as reações de transesterificação e esterificação simultâneas, utilizando matérias-primas de baixa qualidade com alto valor de AGL sem a etapa de pré-tratamento. Contudo, esse tipo de catalisador apresenta mecanismo de formação lento que requer temperaturas de reação mais altas e um tempo maior para atingir uma taxa de conversão eficiente (Mardhiah *et al.*, 2017). Além de problemas associados a limitações de difusão e lixiviação de sítios ativos (Abdullah *et al.*, 2017).

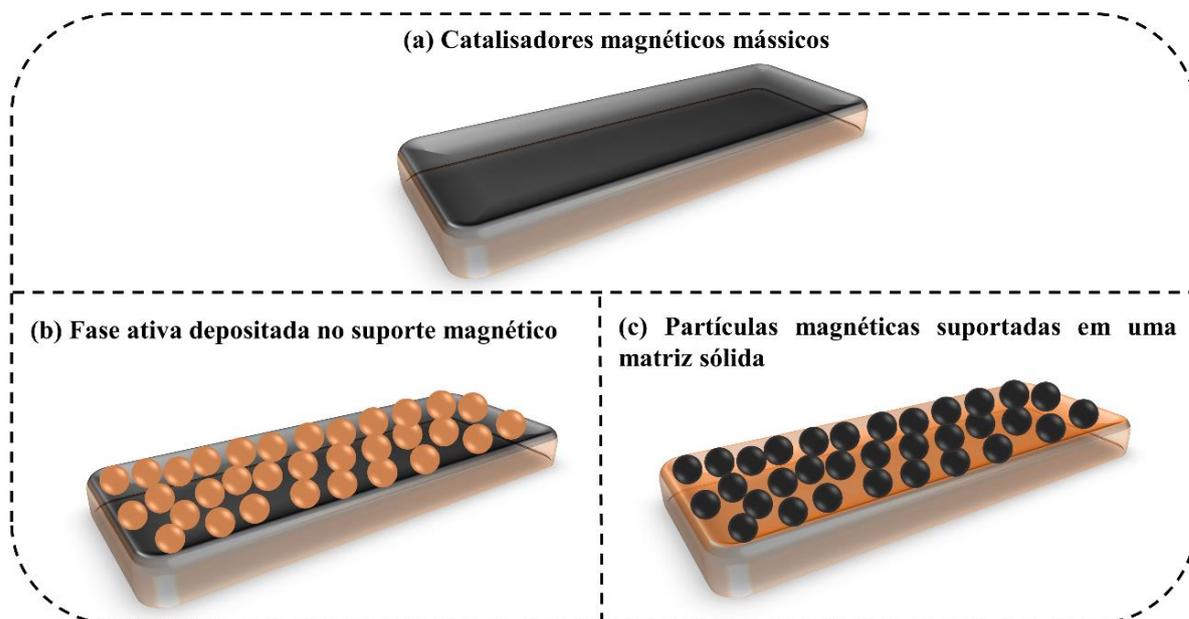
Catalisadores heterogêneos bifuncionais apresentam sítios ácidos e básicos capazes de realizar a esterificação de AGL e transesterificação de triacilgliceróis simultaneamente em condições reacionais mais brandas (Zhang *et al.*, 2019). Essa rota catalítica evita o estágio do pré-tratamento de matérias-primas de baixa qualidade (Mansir *et al.*, 2018). Entretanto, fabricar catalisadores com propriedade ácidas e básicas em uma proporção apropriada é um processo complexo (Zhang *et al.*, 2019).

3.2 Catalisadores magnéticos

3.2.1 Características e processo de separação

Catalisadores magnéticos são materiais sólidos que reúnem atividade catalítica e atividade magnética para promover uma determinada reação e facilitar o processo de separação através da aplicação de um campo magnético externo. As partículas magnéticas apresentam boa dispersão no meio reacional, fornecendo maior área superficial e acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Etapas convencionais de separação como a filtração e centrifugação são dispensadas, o que impacta diretamente o custo do processo por consumirem tempo e energia. Além disso, a taxa de recuperação do catalisador magnético é 1,7 vezes mais rápida do que o catalisador não magnético (Krishnan; Pua; Zhang, 2021; Quah *et al.*, 2019).

Comumente, os materiais magnéticos consistem em metais (Fe, Co e Ni), ligas (FePt e CoPt), óxidos de ferro (FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄) e ferritas (MFe₂O₄, M = metal) (Krishnan; Pua; Zhang, 2021). O conceito de suporte constituído por partículas magnéticas desenvolveu-se rapidamente nos últimos anos, principalmente na área de produção de biodiesel (Xie & Li, 2023). Comumente, os catalisadores magnéticos podem atuar de três maneiras em um sistema: (a) catalisadores não suportados com atividade magnética intrínseca, (b) partículas magnéticas suportadas em uma matriz sólida e (c) uma fase ativa depositada em suporte magnético (Borges, 2015), como apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Formas de utilização de materiais magnéticos em sistemas catalíticos.

Fonte: Autora.

A separação magnética (Figura 5) na produção de biodiesel funciona da seguinte forma: uma fase ativa é acoplada em um suporte magnético a fim de atribuir propriedades magnéticas a espécie. O catalisador magnético é utilizado na reação de transesterificação, separado dos produtos por decantação magnética e reutilizado posteriormente. A separação magnética em nível macroscópico ocorre em decorrência das interações entre um campo magnético externo e os momentos dipolares magnéticos dos átomos constituintes (Rossi *et al.* 2014).

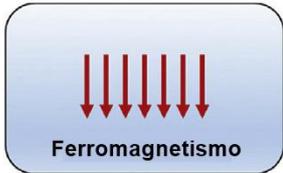
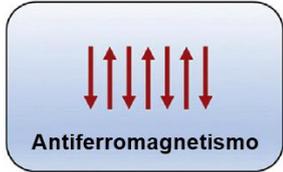
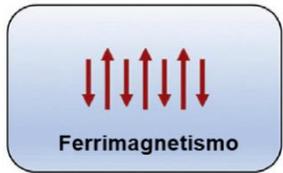
Figura 5 – Separação magnética.

Fonte: Amiri; Eskandari; Salavati-Niasari (2019)

3.2.2 Propriedades magnéticas

Partículas magnéticas possuem comportamentos diferentes perante a presença de um campo magnético externo (Tabela 1). As forças atrativas e repulsivas entre materiais magnéticos podem ser explicadas em termos de dipolos magnéticos. Dessa forma, os materiais podem ser classificados de acordo com o arranjo de seus dipolos na ausência e presença de um campo magnético externo como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (Mokhtary, 2016).

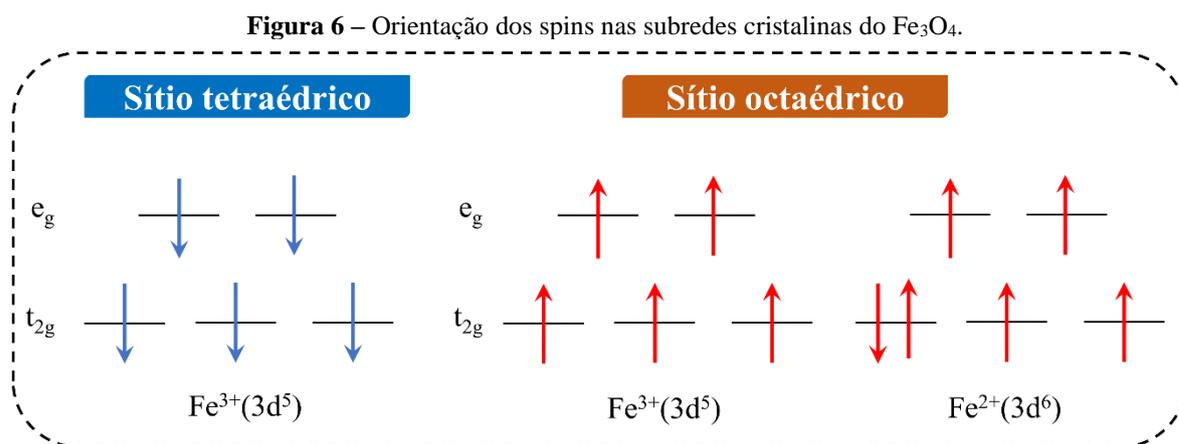
Tabela 1 – Tipos de materiais magnéticos e seu respectivo comportamento.

Tipo	Comportamento magnético	
Paramagnético	<ul style="list-style-type: none"> • Momentos alinhados aleatoriamente; • Magnetização produzida na direção do campo aplicado. 	 <p>Paramagnetismo</p>
Ferromagnético	<ul style="list-style-type: none"> • Dipolos alinhados paralelamente; • Forte magnetização no mesmo sentido do campo aplicado. 	 <p>Ferromagnetismo</p>
Anti-ferromagnético	<ul style="list-style-type: none"> • Dipolos magnéticos dispostos em arranjo antiparalelo; • Difícil magnetização no sentido do campo magnético. 	 <p>Antiferromagnetismo</p>
Ferrimagnético	<ul style="list-style-type: none"> • Momentos magnéticos alinhados em paralelo e antiparalelo ao campo aplicado; • Maior magnetização de saturação em comparação aos materiais ferromagnéticos; • Magnetização espontânea em temperatura ambiente. 	 <p>Ferrimagnetismo</p>
Diamagnético	<ul style="list-style-type: none"> • Momento magnético zero; • Magnetização na direção oposta ao campo aplicado. 	

Fonte: Mohammed *et al.* (2017); Narang; Pubby (2020)

Os momentos magnéticos nos átomos têm origem em dois movimentos eletrônicos relacionados ao elétron: (1) o movimento orbital do elétron ao redor do núcleo e o (2)

movimento de “spin” do elétron em torno do seu próprio eixo. Além disso, os momentos magnéticos (paralelo ou antiparalelo) nos átomos vizinhos são alinhados por uma força de troca quântica, dessa forma, os átomos contribuem de forma individual para o momento magnético total. Como os momentos magnéticos dos elétrons com *spin up* são cancelados pelos momentos magnéticos com *spin down*, somente os elétrons desemparelhados cooperam no magnetismo do material, como representado na Figura 6 (El Abboubi & San, 2023; Rossi *et al.*, 2014).



As propriedades magnéticas dos materiais são mensuradas por meio de uma técnica instrumental denominada Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). Essa técnica de caracterização permite a obtenção de um gráfico típico de magnetização (M) em função de um campo magnético aplicado (H) para materiais magnéticos, revelando uma curva característica conhecida como histerese (Figura 7) (El Abboubi & San, 2023; Thakur *et al.*, 2020). A partir da curva de histerese $M-H$, podemos determinar a magnetização de saturação, a magnetização remanescente e a coercividade (Thakur *et al.*, 2020).

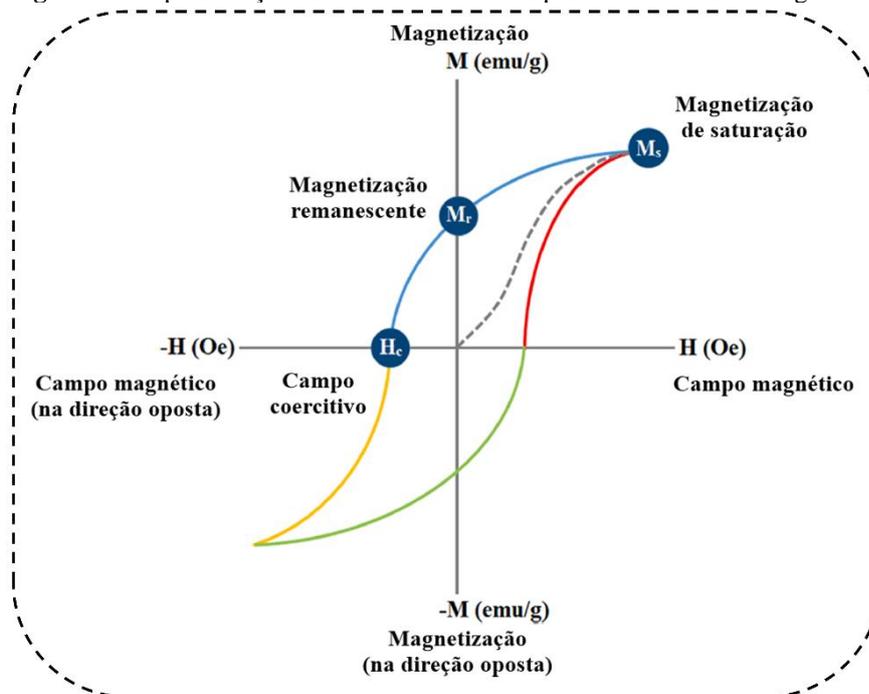
Ao aplicar um determinado campo magnético (H), a magnetização (M) aumenta à medida que H aumenta até atingir um valor máximo conhecido como magnetização de saturação (M_s). Portanto, a magnetização de saturação expressa o valor de magnetização máxima do material quando os domínios magnéticos se alinham por indução na mesma direção de um campo magnético externo, mencionamos a M_s em unidades de emu g^{-1} (Hossain; Hossain; Sikder, 2022).

Quando o campo magnético aplicado diminui, o valor de M também diminui, mas não da mesma maneira. Com isso, define-se a magnetização remanescente (M_r) como o valor de magnetização que permanece na ausência de um campo magnético induzido. Quando o campo

magnético externo é removido, o valor de M pode retornar a zero (linha pontilhada) ou assumir um valor residual (El Abboubi & San, 2023). A unidade de M_r também é expressa em emu g^{-1} .

Quando o material exibe magnetização líquida diferente de zero, uma certa quantidade de campo magnético reverso ($-H$) deve ser fornecida para o valor de M retornar a zero. A quantidade do campo magnético externo que reduz a magnetização ou a densidade do fluxo magnético de um corpo magnético a zero é conhecida como campo coercitivo (H_c), tendo a unidade expressa em termos de Oe. Dessa forma, os domínios magnéticos são orientados para um lado, enquanto o campo magnético externo é orientado para o outro lado (Hossain; Hossain; Sikder, 2022). O processo facilitado de magnetização e desmagnetização dos materiais magnéticos devido à baixa força coercitiva permite inverter a direção em campos alternados (El Abboubi & San, 2023).

Figura 7 – Representação de curva de histerese típica de um material magnético.



Fonte: Hossain; Hossain; Sikder (2022)

3.3 Ferritas

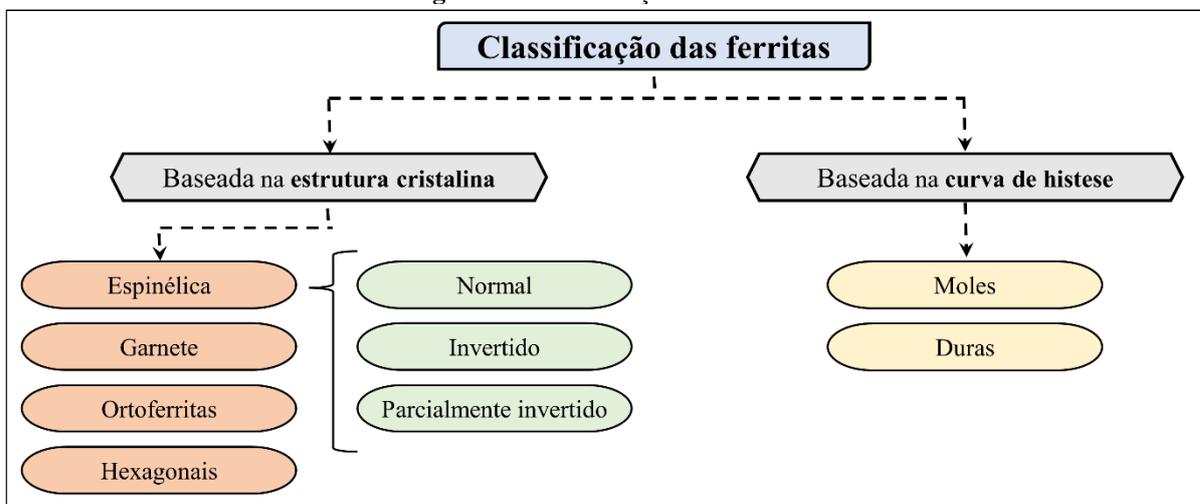
As ferritas são uma classe de compostos de grande importância comercial e tecnológica devido suas propriedades magnéticas. Em geral, a ferrita é definida como um óxido de ferro que pode ser alterado quimicamente com um ou mais metais e exibe propriedades ferrimagnéticas ou ferromagnéticas (Masunga *et al.*, 2019). As ferritas são representadas pela fórmula química geral a seguir: $(M_{1-x}^{2+})(Fe_x^{3+})[M_x^{2+}(Fe_{2-x}^{3+})]O_4$, onde M é um cátion metálico e x representa o grau de inversão (Kefeni; Msagati; Mamba, 2017).

Baseado na estrutura cristalina, esses materiais podem ser classificados em quatro grupos, podendo ser (1) espinélios (MFe_2O_4), (2) hexagonais ($MFe_{12}O_{19}$), (3) garnetes ($M_3Fe_5O_{12}$) e (4) orto-ferritas ($MFeO_3$), onde M é um metal de transição divalente ou trivalente, como ilustrado na Figura 8 (Toloni *et al.*, 2019). Dentre as diferentes estruturas, as ferritas cúbicas do tipo espinélio têm atraído um grande interesse por suas propriedades magnéticas, compatibilidade ambiental, estabilidade química e mecânica, elevada anisotropia, alta resistividade elétrica, fácil processo de síntese e baixo custo, possibilitando sua aplicação em várias áreas, incluindo eletrônica e catálise (Ismael, 2021; Xie *et al.*, 2022).

O perfil das ferritas duras consiste em grande coercividade, bem como remanência e difícil magnetização. Elevada magnetização de saturação e magnetização mesmo na ausência de um campo externo são características desse tipo de ferritas. Portanto, isso permite a aplicação das ferritas duras na fabricação de ímãs permanentes para a fabricação de diversos eletrônicos como auto-falante, geladeira, sistemas de comunicação, entre outros (El Abboubi & San, 2023; Thakur *et al.*, 2020).

As ferritas moles ou macias são caracterizadas pela alta magnetização de saturação, baixa coercividade (sua magnetização pode ser facilmente alterada), alta permeabilidade, alta resistência elétrica e anisotropia baixa (Dastjerdi; Shokrollahi; Mirshekari, 2023). Essas podem armazenar ou fornecer energia magnética em padrões de ondas alternadas ou em outros padrões de mudança devido ao seu magnetismo transitório, o que levou à sua ampla gama de aplicações na indústria eletrônica, como desenvolvimento de núcleos de transformadores, indutores de alta frequência e como componentes de micro-ondas (El Abboubi & San, 2023; Thakur *et al.*, 2020).

Figura 8 – Classificação das ferritas.



Fonte: Dastjerdi; Shokrollahi; Mirshekari (2023)

3.3.1 Ferrita de cobre

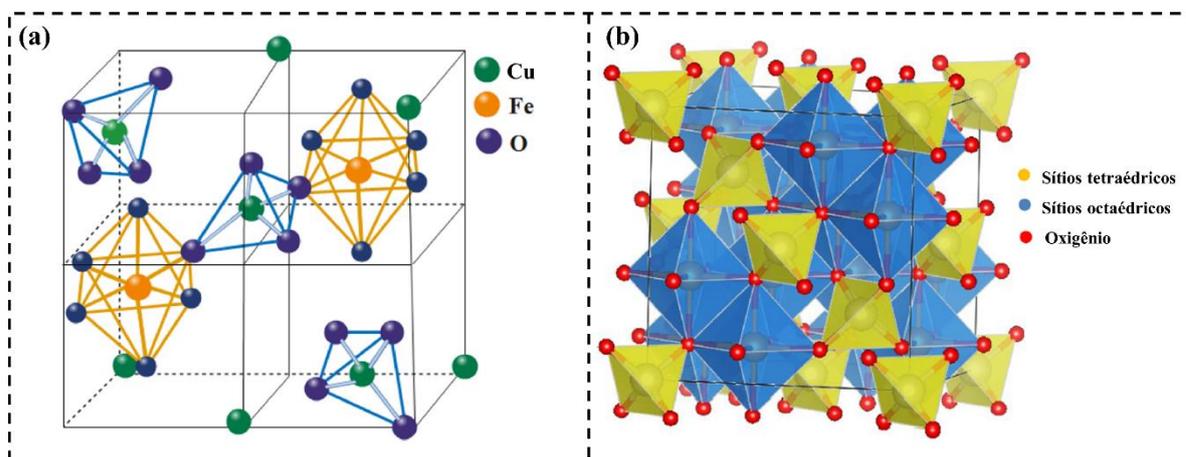
3.3.1.1 Cristaloquímica

A ferrita de cobre é um material cerâmico ferrimagnético pertencente a classe das ferritas e apresenta fórmula química CuFe_2O_4 . As propriedades magnéticas, catalíticas e elétricas são de grande importância para a aplicação do material CuFe_2O_4 em diferentes campos. Com base nas condições síntese, a CuFe_2O_4 é um material versátil por apresentar a capacidade de alterar suas propriedades físicas (transição de fase, propriedades elétricas e magnéticas e estabilidade química e térmica) (Masunga *et al.*, 2019; Sharma; Jakhar; Sharma, 2023).

Os compostos do tipo CuFe_2O_4 apresentam estrutura espinélica (Figuras 9a e 9b). Apesar do espinélio ter uma estrutura cúbica na teoria, a formação da sua estrutura pode ocorrer em duas fases: (1) espinélio tetragonal – estável a baixa temperatura e (2) espinélio cúbico – ocorre a temperaturas acima de $427\text{ }^\circ\text{C}$, sendo possível a obtenção de uma estrutura cúbica de fase pura a $500\text{ }^\circ\text{C}$. Essas transformações estruturais ocorrem devido ao efeito de Jahn-Teller. É importante ressaltar que o maior impacto na estrutura da CuFe_2O_4 ocorre pela escolha do preparo e condições de síntese e não pelo tratamento térmico (Calvo-de La Rosa; Segarra, 2020; Kim *et al.*, 2020; Nikolić; Vasić; Milić, 2018).

A estrutura da ferrita do tipo espinélio é formada por empacotamento cúbico de faces centradas de átomos de oxigênio (fcc). Os dois sítios cristalográficos consistem no sítio octaédrico (ocupado pelo cobre ou ferro e seis oxigênios) e no sítio tetraédrico (ocupado pelo ferro e quatro oxigênios). A célula unitária apresenta 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos, o arranjo é composto por 32 átomos de oxigênio presentes na rede espinélica. (Narang; Pubby, 2020; Sharma; Jakhar; Sharma, 2023).

Figura 9 – Representações da estrutura cristalina da ferrita espinélica.

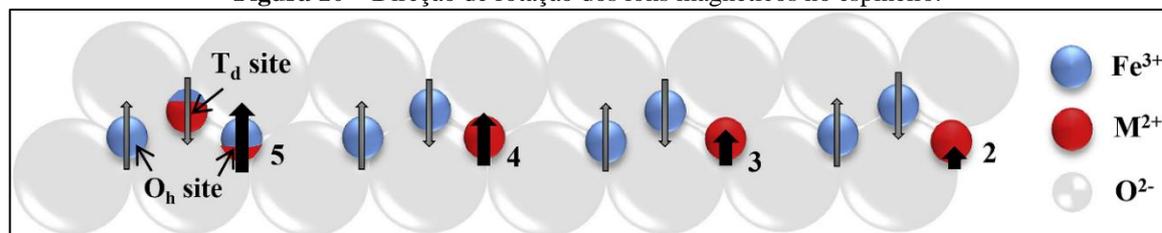


Fonte: Akhlaghi & Najafpour-Darzi (2021); Soufi *et al.* (2021)

Essa classe de ferrita pode ser categorizada de acordo com a distribuição dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos em espinélio normal, espinélio invertido e espinélio parcialmente invertido (Rana *et al.*, 2021). Basicamente, a estrutura espinélio do tipo normal é composta por um M (II) localizado em sítios tetraédricos ao passo que o Fe (III) ocupa os sítios octaédricos (ZnFe_2O_4). Já na estrutura espinélio invertida, o Fe (III) encontra-se distribuído em ambos os sítios de forma equivalente, enquanto o M (II) situa-se apenas nos sítios octaédricos (CuFe_2O_4 e NiFe_2O_4). A ferrita espinélica parcialmente invertida apresenta os íons M (II) e Fe (III) ocupando os sítios octaédrico e tetraédrico de forma aleatória (MnFe_2O_4) (Amiri; Salavati-Niasari; Akbari, 2019).

As propriedades da CuFe_2O_4 dependem da dispersão dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos. A atividade magnética líquida da CuFe_2O_4 é alcançada através da subtração do momento em sítios tetraédricos e octaédricos, haja vista que existe alinhamentos ferromagnético e antiferromagnético para Fe^{3+} nos sítios octaédricos por causa da dupla troca entre os cátions Fe^{3+} e Cu^{2+} (Figura 10). A CuFe_2O_4 pode apresentar magnetização de saturação (M_s) variando entre $16,56 - 29,04 \text{ meu g}^{-1}$, dependendo do processo de síntese. O elevado valor de M_s torna o material atrativo como suporte magnético (Selima; Khairy; Mousa, 2019; Sharifianjazi *et al.*, 2020).

Figura 10 – Direção de rotação dos íons magnéticos no espinélio.



Fonte: Sharifianjazi *et al.* (2020)

3.3.2 Métodos de síntese

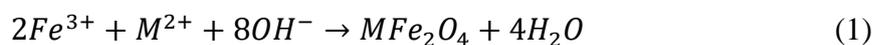
Atualmente, são conhecidos diversos métodos de síntese da ferrita. Os métodos de coprecipitação, hidrotérmico, sol-gel, microemulsão, rota de auto-combustão e reação no estado sólido são as abordagens de sínteses encontradas (Tabela 2). Entre esses, o método de coprecipitação é o mais empregado devido a simplicidade e controle do tamanho das partículas. Além disso, fatores como temperatura de calcinação, composição e pH da solução alteram as características da ferrita (Abu-Dief; Abdel-Fatah, 2018; Kumar *et al.*, 2020).

Tabela 2 - Resumo das vantagens e desvantagens das principais técnicas de síntese.

Método	Temperatura (° C)	Vantagens	Limitações
Coprecipitação	30–140	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidade • Meio aquoso • Tamanho e morfologia controlados • Facilmente funcionalizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Pouca cristalização • Ampla distribuição do tamanho das partículas • Formação de produto em maior rendimento
Hidrotérmico	100–200	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho controlado • Meio aquoso • Alto rendimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Exigência de reator especial • Alta pressão necessária (> 2000 PSI) • Temperatura alta • Longo tempo de reação
Sol-gel	20–200	<ul style="list-style-type: none"> • Tamanho e formas controlados • Baixo custo 	<ul style="list-style-type: none"> • Leva mais tempo • O rendimento é médio
Combustão	480	<ul style="list-style-type: none"> • Menos tempo e energia necessários • Método simples e eficaz • Versátil e rápido 	<ul style="list-style-type: none"> • É necessária uma temperatura muito alta
Reação no estado sólido	25	<ul style="list-style-type: none"> • As nanopartículas produzidas são puras e homogêneas • Nenhum solvente tóxico e de alto custo usado • Fácil e econômico 	<ul style="list-style-type: none"> • Homogeneidade química limitada e baixa sinterabilidade

Fonte: Patil (2023); Thakur *et al.* (2020)

O método de coprecipitação para síntese de ferritas consiste basicamente em uma solução aquosa contendo os íons Fe^{3+} e o M^{2+} e a adição de uma base para alterar o pH do meio e provocar a nucleação e crescimento das partículas, o processo ocorre a temperatura ambiente ou a uma temperatura elevada com agitação constante (Gupta; Rishi; Gupta, 2020). A reação representativa da formação de ferrita do tipo MFe_2O_4 pelo método de coprecipitação é apresentada a seguir:



Existem vários fatores, como método de preparação, distribuição de cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos, tamanho cristalino, temperatura de calcinação, inserção de espécies químicas e tipo de espécie química que podem afetar as propriedades magnéticas das ferritas (Soufi *et al.*, 2021). A influência do processo de síntese nas propriedades magnéticas de uma ferrita espinélica do tipo CuFe_2O_4 é evidenciada na Tabela 3.

Tabela 3 – Estudo comparativo das propriedades magnéticas da CuFe_2O_4 obtida por diferentes métodos de síntese.

Método	M_s (emu g ⁻¹)	H_c (Oe)	M_r (emu g ⁻¹)
Estado sólido	27,09	112	1,41
Coprecipitação	22,97	114	1,12
Decomposição térmica	29,04	102	0,91
Sol-gel	16,56	450	4,0
Auto-combustão	18,97	140	1,51

Fonte: Selima; Khairy; Mousa (2019)

3.3.3 Catalisadores baseados em ferritas aplicados na síntese de biodiesel

A utilização de ferritas como suporte de catalisador no processo de transesterificação tem despertado grande interesse dos pesquisadores nos últimos anos. A Tabela 4 mostra o potencial promissor das ferritas como suportes magnéticos no processo de produção de biodiesel. A aplicação de catalisadores magnéticos é de grande importância na obtenção de biodiesel frente a catálise heterogênea tradicional, haja vista que a natureza magnética do catalisador auxilia sua reutilização por vários ciclos reacionais sem perda significativa da atividade catalítica, reduzindo o custo do processo.

Tabela 4 – Catalisadores baseados em ferritas aplicados na síntese de biodiesel reportados na literatura.

Catalisador	M _s (emu g ⁻¹)	Matéria-prima	Conversão (%) (T, M:O, C, t)	Número de ciclos	Referência
CaO-MgFe ₂ O ₄ @K ₂ CO ₃	19,2	Óleo residual de fritura	(70, 18, 4, 5) 96,53	4	Xie <i>et al.</i> (2023)
SrO/MgFe ₂ O ₄	0,14	Óleo residual de fritura	(45, 12, 2, 3) 96,80	3	Mawlid; Abdelhady; El-Deab (2022)
Ba _x Mg _(1-x) Fe ₂ O ₄	2,0	Óleo de girassol	(100, 12, 3, 3) 97,50	6	Rahmanivahid <i>et al.</i> (2023)
Sr ₃ Fe ₂ O ₆ -ZnO/MOF	5,32	Óleo de soja	(80, 11, 5, 5 min) 99,5	3	Yang <i>et al.</i> (2023)
CaO/ZnFe ₂ O ₄	1,3	Óleo residual de girassol	(65, 12, 6, 3) 98,0	5	Torkzaban; Feyzi e Norouzi (2022)
MoO ₃ /SrFe ₂ O ₄	4,37	Óleo residual de fritura	(164, 40, 10, 4) 95,4	5	Gonçalves <i>et al.</i> (2021a)
Resíduo de giz/CoFe ₂ O ₄ /K ₂ CO ₃	2,2	Óleo de girassol	(65, 15, 2, 3) 99,27	6	Foroutan <i>et al.</i> (2022)
CoFe ₂ O ₄ @GO	21,47	Óleo residual de fritura	(64,75; 16,05; 5,22; 55 min) 98,17	5	Tamjidi; Moghadas; Esmaili (2022)
MnFe ₂ O ₄ @grafeno	41,84	Óleo residual de fritura	(65, 18, 3, 4) 96,47	–	Bai <i>et al.</i> (2021)

Legenda: M_s – magnetização de saturação; T – temperatura (°C); M:O – razão molar; C – concentração de catalisador (% massa); t – tempo (h) e (–) – Não informado.

3.4 Aluminato de sódio

O aluminato de sódio (NaAlO_2) é um sólido de caráter básico forte com grande disponibilidade comercial e de baixo custo (Keogh; Deshmukh; Manyar, 2021). Além disso, esse material é insolúvel em álcool e apresenta elevada atividade na reação transesterificação, essas propriedades o tornam promissor como catalisador heterogêneo básico (Ramesh; Devred; Debecker, 2019). Contudo, o emprego direto do NaAlO_2 na reação causa a desativação do catalisador e a redução da vida útil do equipamento por ser higroscópico e corrosivo, além de limitações como pequena área superficial e baixa estabilidade dos sítios ativos (Kanakikodi *et al.*, 2021).

À vista disso, uma estratégia para melhorar a aplicabilidade e estabilidade desse componente é suportá-lo em uma matriz catalítica (Ramesh; Devred; Debecker, 2020). Recentemente, o NaAlO_2 suportado em diferentes materiais catalíticos tem sido estudado para as reações de transesterificação. Alguns catalisadores baseados em NaAlO_2 reportados na literatura são listados na Tabela 5.

Tabela 5 – Catalisadores baseados em NaAlO_2 aplicados na síntese de biodiesel.

Catalisador	Matéria-prima	Conversão (%) (T, M:O, C, t)	Número de ciclos	Referência
$\text{NaAlO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Óleo de palma	97,65 (64,72; 20,79; 10,86; 3)	6	Zhang <i>et al.</i> (2020)
$\text{NaAlO}_2/\text{dolomita}$	Óleo de palma	99,27 (65,28; 12,39; 5,30; 2,11)	5	Ning <i>et al.</i> (2019)
NaAlO_2	Óleo de soja	93,9 (60; 12; 1,5; 0,83)	–	Wan <i>et al.</i> (2009)
NaAlO_2	Gordura residual	97,0 (60; 29; 1,5; 1,2)	–	Mutreja; Singh e Ali (2012)
$\text{NaAlO}_2/\text{HNT}$	Óleo de palma	99,15 (65,12; 16,79; 8,82; 3)	5	Ning <i>et al.</i> (2021)
NaAlO_2	Óleo de <i>Jatropha</i>	99 (65, 6, 4, 1)	3	Cherikkallinmel <i>et al.</i> (2015)

Legenda: T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$); M:O – razão molar; C – concentração de catalisador (% massa); t – tempo (h) e (–) – Não informado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para a síntese do catalisador magnético, acetato de cobre II ($\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Dinâmica[®], 98,0%), nitrato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Neon[®], 98%) e aluminato de sódio anidro (NaAlO_2 , Sigma-Aldrich[®], 40–45% de Na_2O e 50–56% de Al_2O_3) foram utilizados. Para a reação de transesterificação, óleo de soja refinado obtido em supermercados locais (Belém, Pará, Brasil) e metanol (CH_3OH , Dinâmica[®], 99,8%) foram empregados. Para o processo de lavagem do catalisador, hexano (C_6H_{14} , Exôdo Científica, 99%) foi utilizado. Para a análise de cromatografia gasosa, heptadecanoato de metila (C17:1, Sigma-Aldrich[®], 99%) e heptano (C_7H_{16} , Dinâmica[®], 99,5%) foram empregados. Para a determinação da basicidade do catalisador, hidróxido de sódio (NaOH , Neon[®], 97%) e ácido clorídrico (HCl , Isofar[®], 37%) foram utilizados. Todos os reagentes químicos e solventes foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional.

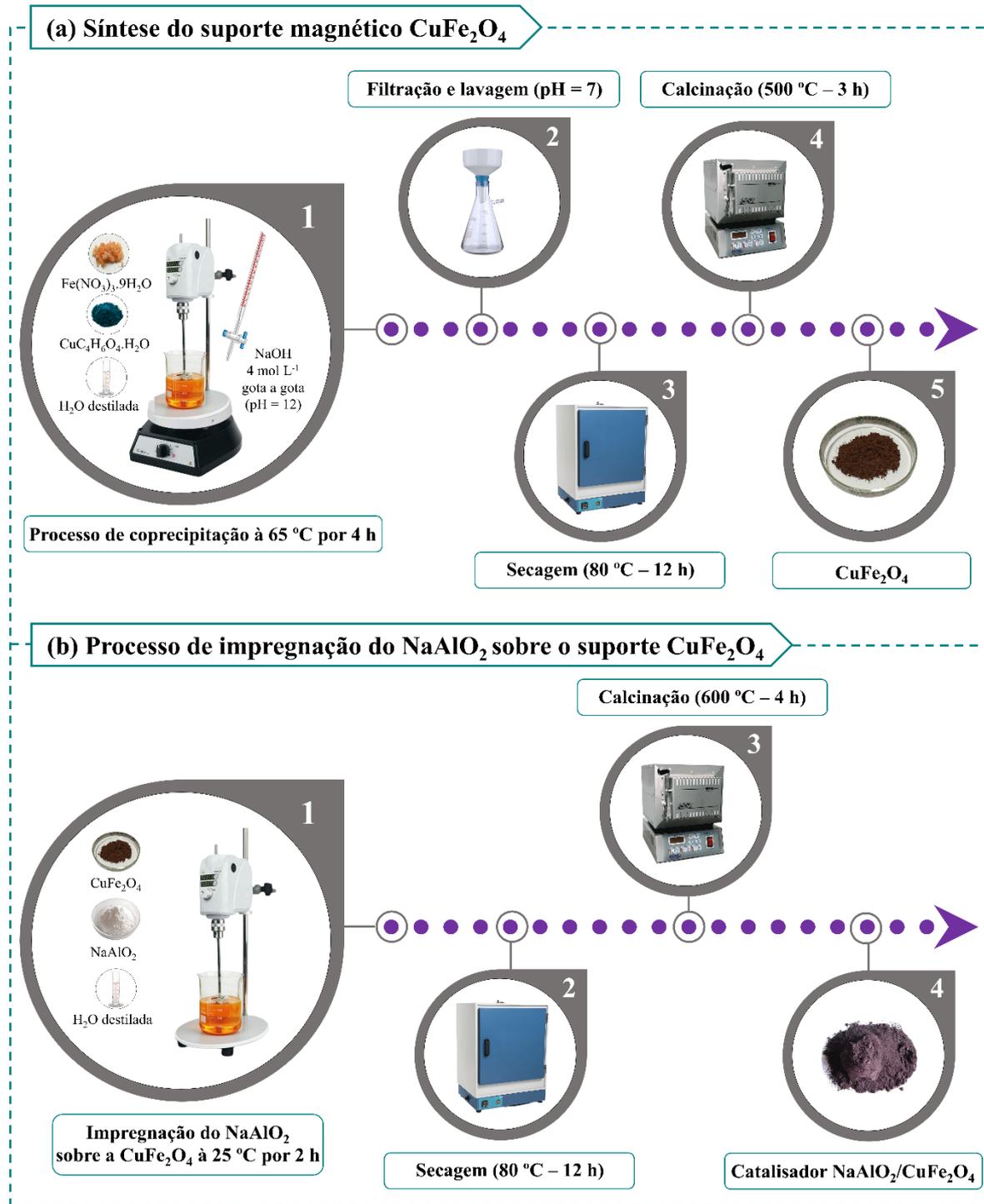
4.2 Síntese do sólido catalítico magnético básico ($\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$)

O processo de síntese do catalisador bifuncional $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ocorreu de acordo com dois procedimentos: (a) o preparo da CuFe_2O_4 como suporte catalítico seguido da (b) impregnação do NaAlO_2 sobre o suporte, as etapas são ilustradas na Figura 1.

4.2.1 Síntese do suporte magnético CuFe_2O_4

Para a síntese da ferrita de cobre (CuFe_2O_4), material magnético adotado como suporte catalítico, o método químico de coprecipitação adaptado de Masunga *et al.* (2021) foi utilizado. Primeiramente, massas previamente estipuladas de $\text{CuC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de acordo com a razão molar Cu:Fe de 1:2 foram dissolvidas em 150 mL de água destilada e mantidas sob agitação mecânica por 30 min a temperatura ambiente para completa homogeneização. Após a dissolução dos reagentes precursores, uma solução de NaOH 4,0 mol L^{-1} (agente precipitante) foi adicionada gota a gota até o sistema alcançar $\text{pH} = 12$. O sistema de síntese foi aquecido à 65 °C e permaneceu sob agitação durante 4 h. Por fim, o precipitado formado foi lavado com água destilada até o filtrado alcançar pH neutro, seco em estufa à 80 °C por 12 h e calcinado em forno mufla à 500 °C por 3 h (10 °C min^{-1}) de forma a obter o suporte CuFe_2O_4 .

Figura 11 – Esquema de síntese do catalisador heterogêneo básico magnético $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$.



4.2.2 Processo de impregnação do NaAlO_2 sobre o suporte CuFe_2O_4

Para a síntese do catalisador básico, o método de impregnação via úmida desenvolvido por Zhang *et al.* (2020) com modificações foi empregado. Uma série de catalisadores com diferentes concentrações de NaAlO_2 como fase ativa (10, 15, 20, 25 e 30%) foram sintetizados. Em um procedimento típico, uma massa requerida de NaAlO_2 foi dispersa em 10 mL de água

destilada, seguida da adição do suporte catalítico (CuFe_2O_4) à solução e manutenção do sistema sob agitação mecânica por 2 h (temperatura ambiente). Como etapa final, a amostra foi seca em estufa à 80 °C por 12 h e ativada termicamente em forno mufla à 600 °C por 4 h. Os catalisadores magnéticos preparados foram designados como $x\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$, onde x é a concentração de NaAlO_2 em % (m/m) presente no suporte catalítico.

4.3 Técnicas para a caracterização do catalisador

4.3.1 Basicidade

Os sítios básicos responsáveis pela atividade catalítica do sólido $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram mensurados por titulação ácido-base de acordo com a metodologia adaptada de Boehm (1994). Inicialmente, uma amostra de 0,25 g foi colocada em 30 mL de solução padronizada de HCl 0,1 mol L⁻¹, permanecendo sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi separada pela aplicação de um campo magnético externo, o sobrenadante foi misturado à 15 mL de solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e titulado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, na presença fenolftaleína como indicador.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalográfica dos materiais NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foi avaliada por Difração de Raios-X, utilizando o Difratorômetro Bruker, modelo D2 PHASER nas seguintes condições operacionais: radiação Cu ($K_\alpha = 1,54 \text{ \AA}$), 40 Kv, 30 mA, faixa de análise em 2θ no intervalo de 8° à 80°.

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais químicos presentes nos materiais NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram detectados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizando o Espectrômetro Prestige 21, modelo Shimadzu na faixa espectral de análise foi de 1800–400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades morfológicas de superfície dos materiais NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram investigadas por Microscópio Tescan, modelo vega 3LMU.

4.3.5 Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)

A composição química de superfície e mapa elementar dos materiais CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram obtidos por Espectroscopia de Raios-X por Dispersão em Energia (EDS), utilizando sistema de micro-análise Oxford, modelo AZTec Energy X-Act e resolução de 129 eV.

4.3.6 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica dos materiais NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram analisadas por um equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H, empregando faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}), fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} , cadinho de alumina.

4.3.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A medida das propriedades magnéticas dos materiais CuFe_2O_4 e $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foi avaliada pelas curvas de histerese obtidas por meio de um Magnetômetro Microsense, modelo EZ9, utilizando temperatura ambiente e campo magnético aplicado de -20 kOe a 20 kOe.

4.4 Reação de transesterificação

Os testes reacionais foram conduzidos em multireator PARR 5000 com agitação fixa em 700 rpm, variando as seguintes condições reacionais: temperatura de reação (60–120 °C); tempo de reação (30–90 min); razão molar MeOH:óleo (9:1–21:1) e concentração de catalisador (2–10% m/m), utilizando 12 g de óleo de soja. Após a reação, o catalisador foi separado por atração magnética frente a um ímã de neodímio do sistema reacional. Os produtos reacionais foram transferidos para um funil, separados e lavados com água destilada (80 °C) para remoção produtos secundários e espécies não reagidas. Por fim, as amostras de biodiéseis foram secas em estufa à 60 °C por 12 h e armazenadas para posterior análise.

4.5 Planejamento experimental e metodologia de superfície de resposta

A otimização e avaliação do impacto das variáveis na reação de transesterificação foi realizada de acordo com o Delineamento Composto de Face Centrada (FCCD 2⁴), analisando 4 fatores em 2 níveis (-1 e +1). Esse estudo estatístico foi composto de 29 experimentos contendo 16 pontos fatoriais, 8 pontos axiais e 5 pontos centrais, sendo realizados de forma aleatória para

minimizar os erros sistemáticos. As variáveis independentes estudadas foram: temperatura de reação (X_1), razão molar MeOH:óleo (X_2), concentração de catalisador (X_3) e tempo de reação (X_4). A variável dependente (resposta) adotada foi o teor de éster (TE). Os intervalos estudados com os valores reais das variáveis dependentes com seus respectivos códigos são sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 – Variáveis independentes e níveis codificados do planejamento experimental.

Variáveis independentes	Notação	Unidade	Código	Intervalo e níveis		
				-1	0	+1
Temperatura	T	°C	X_1	60	90	120
Razão molar MeOH:óleo	M:O	mol/mol	X_2	9	15	21
Concentração de catalisador	C	% (m/m)	X_3	2	6	10
Tempo de reação	t	min	X_4	30	60	90

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi a técnica utilizada para a análise estatística dos resultados obtidos nos 29 experimentos em termos de teor de éster. O modelo de regressão linear múltiplo foi utilizado para correlacionar a resposta (Y_1) e as variáveis independentes, além de ajustar os coeficientes da equação polinomial de segunda ordem apresentada na Eq. (1).

$$Y_1(TE) = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

Onde Y_1 é a resposta da variável teor de éster; β_0 é a resposta no ponto central; β_i é o coeficiente linear de primeira ordem; β_{ij} é o coeficiente linear da interação entre as variáveis; β_{ii} é o coeficiente de segunda ordem e ε é o termo referente ao erro aleatório.

4.6 Determinação do teor de éster nas amostras de biodiesel por CG-FID

Todas as amostras de biodiesel foram avaliadas quanto a seus teores de ésteres por cromatografia gasosa de acordo com a metodologia adaptada da norma europeia (EN 14103) proposta por Mares *et al.* (2021). Utilizou-se um cromatógrafo gasoso Varian modelo CP-3800, equipado com Detector de Ionização de Chama (FID) e coluna capilar CP-WAX 52 CB de 30,0 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme. A programação da temperatura do forno foi de 170 °C até 250 °C (mesma temperatura do FID) à

uma taxa de 10 °C min⁻¹. Além disso, utilizou-se o heptadecanoato de metila (C17:1) como padrão interno, o heptano como solvente, o gás Hélio como fase móvel na razão de 1 mL min⁻¹ e um volume de injeção de 1 µL. O teor de éster (TE) foi calculado a partir da Eq. (2):

$$TE (\%) = \frac{(\sum A_T) - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS}}{C_{B100}} \times 100 \quad (2)$$

Onde $\sum A$ é a soma da área total dos picos; A_{IS} é a área do pico do padrão interno; C_{IS} é a concentração da solução do padrão interno (mg L⁻¹); C_{B100} é o volume do biodiesel após a diluição (mg L⁻¹).

4.7 Caracterização do biodiesel

As principais análises físico-químicas do biodiesel produzido utilizando o catalisador NaAlO₂/CuFe₂O₄ foram realizadas de acordo com os métodos padrões estabelecidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM). A medida de viscosidade cinemática foi realizada em um viscosímetro Cannon-Fenske (Schott-Geräte, 520 23), a uma temperatura constante de 40 °C, de acordo com o método ASTM D445. O valor da densidade do biodiesel foi determinado à temperatura de 20 °C em um densímetro automático da Kem Kyoto Electronics Manufacturing, modelo DAS-500, de acordo com o método ASTM D6890.

O valor de acidez foi avaliado de acordo com o método ASTM D664. O teste de ponto de fulgor foi realizado em Tanaka Pensky-Martens flash point tester, modelo APM-7, em consonância com o método ASTM D093. O ponto de entupimento de filtro a frio foi medido em um equipamento da marca Tanaka, modelo AFP-102, utilizando a metodologia ASTM D6371. O ensaio de corrosividade ao cobre foi feito utilizando um Copper-Strip Test Bath da Koehler instrument, empregando o método ASTM D130.

4.8 Avaliação da capacidade de reutilização do catalisador magnético

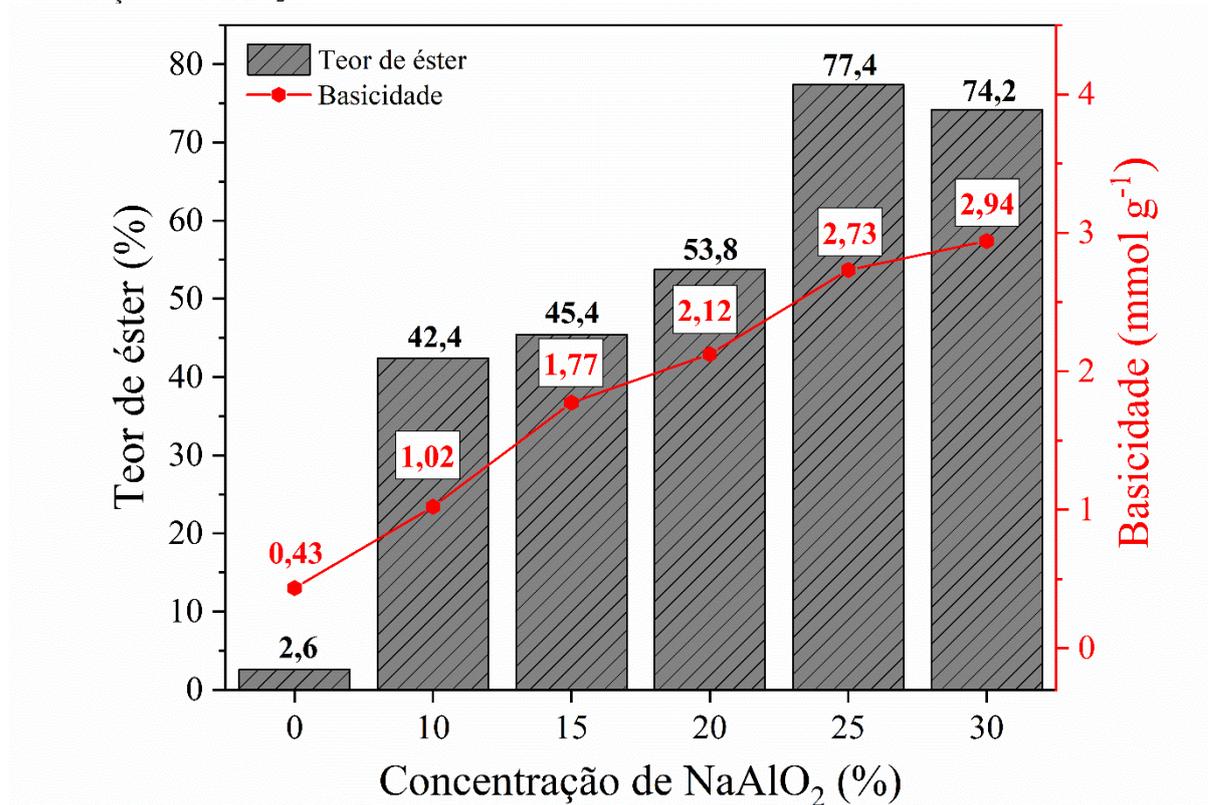
O estudo de reuso foi conduzido para o catalisador magnético nas condições reacionais ótimas de transesterificação. Após a realização de cada ciclo reacional, o catalisador foi separado do meio reacional por um campo magnético externo, lavado três vezes com 50 mL hexano e seco em estufa à 80 °C durante 12 h. Por fim, o catalisador foi regenerado por ativação térmica em forno mufla à 400 °C por 3 h (10 °C min⁻¹) para manutenção dos sítios ativos e utilizado em um novo ciclo reacional.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da concentração de NaAlO₂ na performance do catalisador NaAlO₂/CuFe₂O₄

Os catalisadores desenvolvidos a partir das diferentes concentrações de NaAlO₂ (10–30 %) foram investigados quanto à influência da concentração de fase ativa sobre o suporte magnético a fim de estabelecer o catalisador de maior performance na reação de transesterificação. Os catalisadores sintetizados foram avaliados em função da basicidade e do teor de éster dos biodieseis obtidos sob a condição de reação não otimizada de temperatura de reação de 70 °C, razão molar MeOH:óleo de 12:1, concentração de catalisador de 4% e tempo de reação de 60 min, como apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Desempenho catalítico e basicidade do catalisador magnético NaAlO₂/CuFe₂O₄ com diferentes concentrações de NaAlO₂.



De acordo com os resultados obtidos, o catalisador com concentração de 25% de NaAlO₂ apresentou a melhor performance catalítica em termos de teor de éster (77,4%). Primeiro, o catalisador NaAlO₂/CuFe₂O₄ apresentou um aumento do valor de teor de éster dos biodieseis sintetizados com o aumento da concentração de NaAlO₂ presente na superfície do catalisador, essa tendência pode ser observada para os catalisadores com 10% e 25% de NaAlO₂ que

apresentaram biodiéseis com teor de éster de 42,4% e 77,4%, respectivamente. Considerando a redução do valor de teor de éster do biodiesel para 74,2% quando a concentração de NaAlO_2 foi aumentada para 30%, o catalisador com 25% de NaAlO_2 sobre o suporte CuFe_2O_4 foi considerado como ideal para a produção de ésteres por rota de transesterificação.

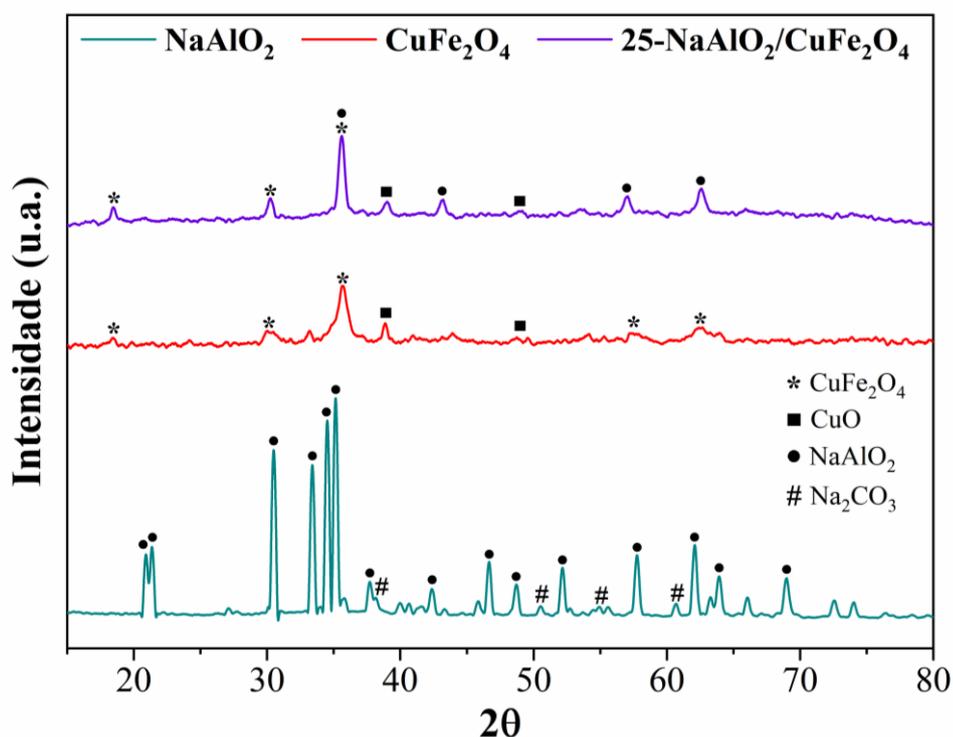
Em um sistema catalítico heterogêneo, a reação de transesterificação ocorre na superfície do catalisador e a atividade catalítica sofre influência direta do número de sítios ativos presentes no catalisador (Liu *et al.*, 2018). Portanto, as propriedades básicas do catalisador $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ com várias dosagens de NaAlO_2 foram investigadas e os resultados foram apresentados na Figura 12. É possível observar um incremento no valor de basicidade do catalisador com o aumento da concentração de NaAlO_2 , a basicidade foi aumentada de 1,02 mmol g^{-1} para 2,94 mmol g^{-1} enquanto a concentração de NaAlO_2 aumentou de 10% para 30%, sobre o suporte magnético, indicando um aumento no número de sítios ativos presentes na superfície do suporte magnético. O aumento dos valores de basicidade entre o suporte magnético (CuFe_2O_4 ; 0,43 mmol g^{-1}) e o catalisador escolhido (25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$; 2,73 mmol g^{-1}) mostra a eficiência da distribuição do NaAlO_2 sobre o suporte por impregnação para atuar como fase ativa de natureza básica na reação de transesterificação.

Além disso, é perceptível que a atividade do catalisador tem uma relação direta com a basicidade. O aumento da atividade catalítica é paralelo ao aumento de NaAlO_2 presente no suporte até a concentração de 25,0% de NaAlO_2 , o qual apresentou o elevado valor de basicidade de 2,73 mmol g^{-1} e resultou em biodiesel com teor de éster máximo de 77,4% sob condições de reação não otimizadas. Isso ocorre devido a maior disponibilidade de sítios ativos (NaAlO_2) presentes no suporte catalítico para doar elétrons e promover a reação de transesterificação, levando a um aumento no valor de basicidade e teor de éster do biodiesel. Contudo, o aumento da concentração de NaAlO_2 para 30,0% leva a um catalisador com basicidade máxima de 2,94 mmol g^{-1} e uma leve redução do valor de teor de éster para 74,2%, mostrando que a utilização de uma concentração excessiva do componente ativo levou a uma provável redução da área superficial do catalisador através da formação de aglomerados de NaAlO_2 durante o processo de impregnação, causando bloqueio dos poros do suporte e dificultando o contato entre o catalisador e os reagentes (Nayebzadeh *et al.*, 2020; Ning *et al.*, 2021). Por fim, a CuFe_2O_4 apresentou um baixo valor de basicidade de 0,43 mmol g^{-1} e teor de éster de 2,6%, demonstrando que o suporte magnético não apresenta sítios básicos suficientes para viabilizar o processo de transesterificação.

5.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX para o NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e o catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ são apresentados na Figura 13. O material NaAlO_2 (linha verde) apresentou uma série de reflexões características das fases cristalinas NaAlO_2 e Na_2CO_3 . Os picos nítidos e bem definidos sugerem estrutura altamente cristalina do NaAlO_2 e revela essa fase como predominante no material. Os principais picos de difração do NaAlO_2 foram detectados em $2\theta = 20,92^\circ$; $21,34^\circ$; $30,50^\circ$; $33,39^\circ$; $34,49^\circ$ e $35,11^\circ$, os quais são referentes aos planos (110), (011), (120), (200), (002), (121), respectivamente, com grupo espacial $\text{Pna}21$ e sistema cristalino ortorrômbico (ICDD 00–033–1200). Além disso, a fase Na_2CO_3 foi atestada no material NaAlO_2 com picos menos intensos em $2\theta = 38,14^\circ$; $50,49^\circ$; $54,94^\circ$ e $60,59^\circ$ que correspondem aos planos (200), (202), (004) e (212) com sistema hexagonal (ICDD 01–086–0315) (Ning *et al.*, 2021).

Figura 13 – Padrões de DRX do NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$.



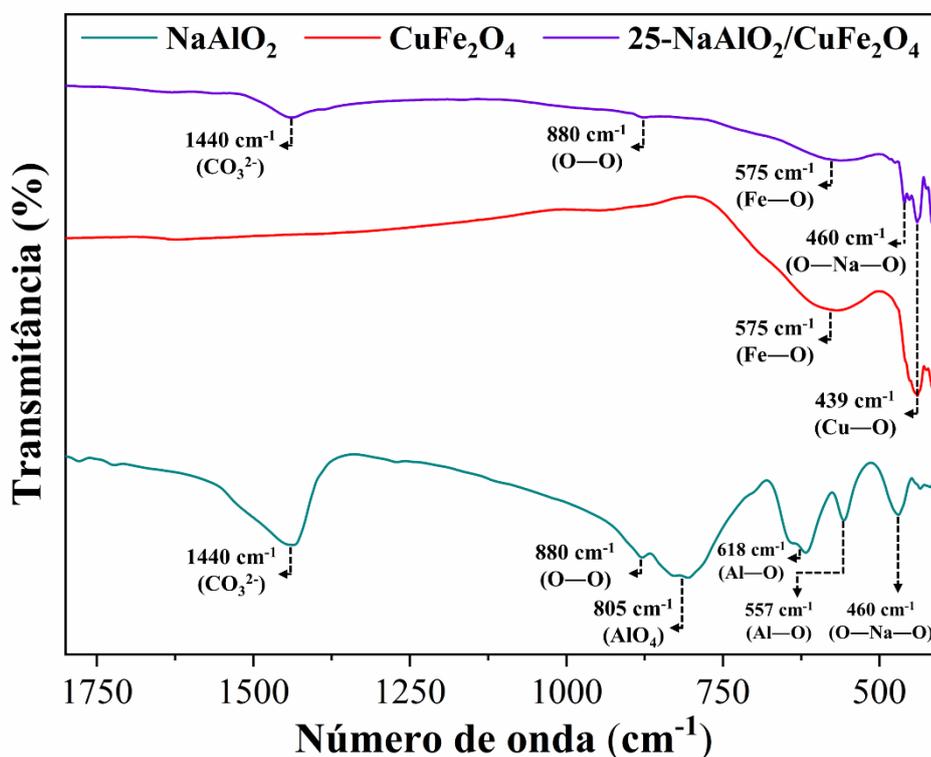
A fase CuFe_2O_4 (linha vermelha) apresentou picos amplos e menos intensos em $2\theta = 18,44^\circ$; $29,98^\circ$; $35,67^\circ$; $57,69^\circ$ e $62,49^\circ$ que estão correlacionados aos respectivos planos cristalográficos da CuFe_2O_4 com estrutura cúbica e grupo espacial $\text{Fd}\text{-}3\text{m}$: (111), (220), (311), (511) e (440) (ICDD 01–077–0010), indicando eficiência da rota de síntese para a obtenção do suporte magnético CuFe_2O_4 com estrutura espinélica cúbica. No entanto, planos cristalinos referentes a fase CuO podem ser observados em $2\theta = 38,87^\circ$ e $48,95^\circ$ atribuídos aos planos

(111) e (-202) de CuO com sistema monoclinico (ICDD 03-065-2309). A presença dessa fase secundária decorre provavelmente da conversão por oxidação da espécie metaestável Cu(OH)₂ em CuO em soluções aquosas alcalinas, mesmo a temperatura ambiente (Nicolic, 2020). Estes resultados concordam com os relatados por Zhao *et al.* (2021) que obteve CuFe₂O₄ por método sol-gel para sua aplicação como transportador de oxigênio e Mao *et al.* (2022) que sintetizaram CuFe₂O₄ pelo método de coprecipitação para utilização na combustão de looping químico.

Para o padrão do catalisador magnético 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄, três fases cristalográficas foram identificadas, ou seja, CuFe₂O₄ (ICDD 01-077-0010), CuO (ICDD 03-065-2309) e NaAlO₂ (ICDD 00-033-1200). O padrão de difração característico do suporte magnético CuFe₂O₄ em 2θ = 18,44°; 29,98° e 35,67° para a fase CuFe₂O₄ e 2θ = 38,87° e 48,95° para a fase CuO é claramente observado. Além disso, o aparecimento de picos de difração menos intensos (2θ = 35,57°; 43,19°; 57,00° e 62,57° relativos aos planos (121), (022), (320) e (240)) referentes a fase NaAlO₂ indica boa dispersão do componente ativo sobre o suporte magnético e eficiência do processo de impregnação. O catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ apresentou comportamento estrutural similar ao catalisador NaAlO₂ sobre γ-Al₂O₃ para aplicação na produção de biodiesel proposto por Zhang *et al.* (2020).

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

Os grupos funcionais presentes no NaAlO₂, CuFe₂O₄ e no catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ foram avaliados por análise de FT-IR e os espectros obtidos estão expostos na Figura 14. No espectro do NaAlO₂ (linha verde), as principais bandas de absorções características foram atribuídas as vibrações de alongamento das ligações O—Na—O em 460 cm⁻¹, Al—O em 557 cm⁻¹ e 618 cm⁻¹ e O—O em 880 cm⁻¹ (Agafonov *et al.*, 2015; Ramesh & Debecker, 2017). Além disso, o espectro revelou uma banda em torno de 805 cm⁻¹ referente a vibração de alongamento do alumínio tetraédrico Al^{IV} (Cherikkallinmel *et al.*, 2015) e uma banda em 1440 cm⁻¹ associada a presença de carbonatos na superfície do material, proveniente da adsorção de CO₂ da atmosfera nos sítios básicos do catalisador (Kanakikodi *et al.*, 2021; Keogh *et al.*, 2022).

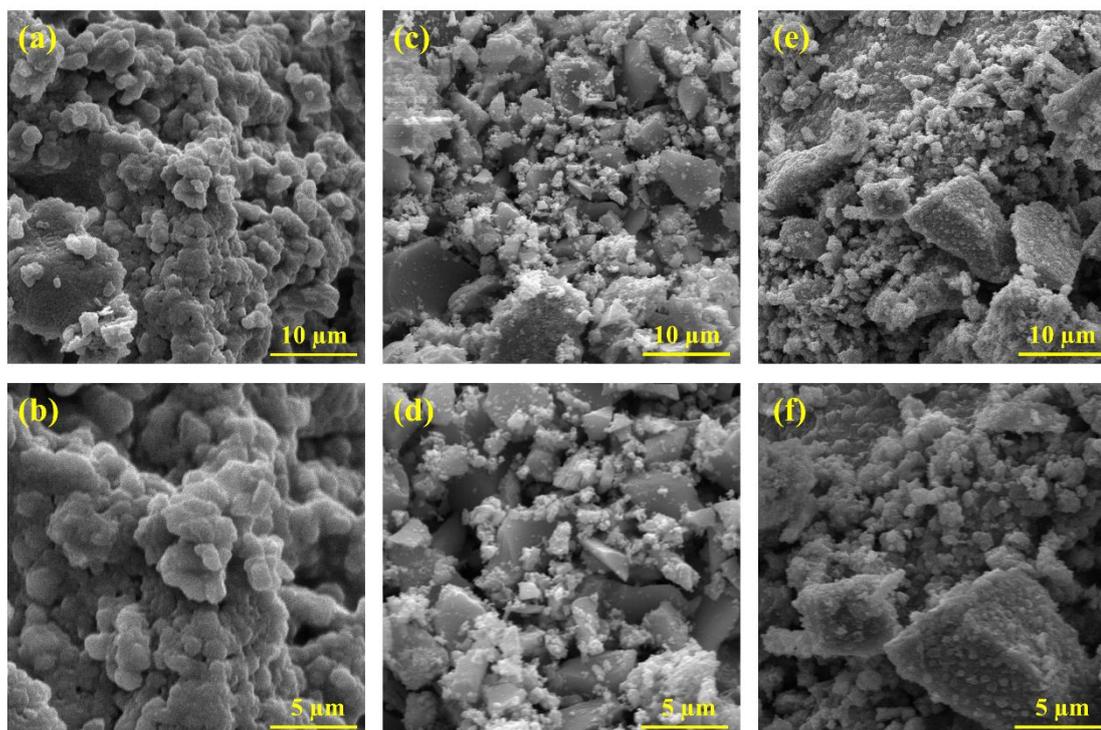
Figura 14 – O espectro infravermelho do NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$.

O espectro referente a CuFe_2O_4 (linha vermelha) evidenciou duas bandas vibracionais principais localizadas em 439 cm^{-1} e 575 cm^{-1} , que são atribuídas às vibrações das ligações do tipo metal-oxigênio presentes nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura espinélica da ferrita, respectivamente. A primeira banda observada em 439 cm^{-1} refere-se à vibração de alongamento da ligação Cu—O enquanto a segunda banda observada em 575 cm^{-1} especifica a vibração de alongamento da ligação Fe—O, confirmando a formação da estrutura espinélica da CuFe_2O_4 (Masunga *et al.*, 2021; Soufy *et al.*, 2022). O espectro do catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (linha violeta) mostra bandas de absorção semelhantes às encontradas para os materiais NaAlO_2 e CuFe_2O_4 apresentados anteriormente. A análise apresentou bandas de absorção características da CuFe_2O_4 em 439 cm^{-1} e 575 cm^{-1} atribuídas a vibrações de alongamento da ligação metal-oxigênio localizadas nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura do tipo espinélio, respectivamente. As bandas de absorções que ocorreram em torno de 460 cm^{-1} , 880 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} são características das ligações O—Na—O, O—O e do ânion CO_3^{2-} , confirmando qualitativamente a presença de NaAlO_2 no suporte magnético CuFe_2O_4 . Os resultados obtidos encontram-se de acordo com os resultados de DRX.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias de superfície das amostras NaAlO_2 , CuFe_2O_4 e do catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foram investigadas por análise de MEV. As micrografias obtidas nas resoluções de $5000\times$ e $10000\times$ são ilustradas na Figura 15. As Figuras 15a e 15b mostram que a morfologia do NaAlO_2 utilizado na síntese do catalisador consiste em aglomerados de partículas com tendência ao formato esférico de tamanhos micrométricos (Cherikkallinmel *et al.*, 2015). Nas imagens capturadas do suporte magnético CuFe_2O_4 sintetizado (Figuras 15c e 15d), é possível observar estruturas formadas por aglomerados de partículas com aspecto esponjoso de tamanho estimado na faixa de 1,0 a 5,0 μm (Rajput *et al.*, 2015). O mesmo perfil morfológico da CuFe_2O_4 foi notado nas micrografias do catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (Figuras 15e e 15f) devido a interação das partículas magnéticas (Soufi *et al.*, 2022). No entanto, as partículas do catalisador exibiram um aspecto rugoso devido a dispersão do NaAlO_2 no suporte magnético CuFe_2O_4 .

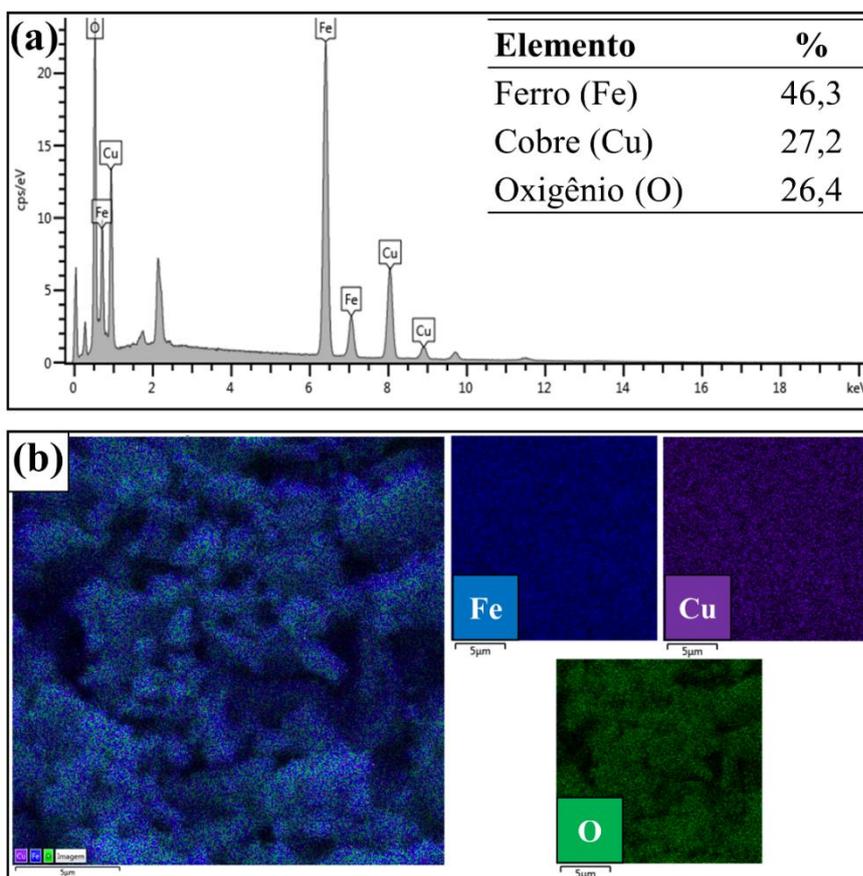
Figura 15 – Micrografias dos materiais (a) NaAlO_2 $5000\times$ e (b) NaAlO_2 $10000\times$, (c) CuFe_2O_4 $5000\times$ e (d) CuFe_2O_4 $10000\times$, (e) 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ $5000\times$ e (f) 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ $10000\times$.



5.5 Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS)

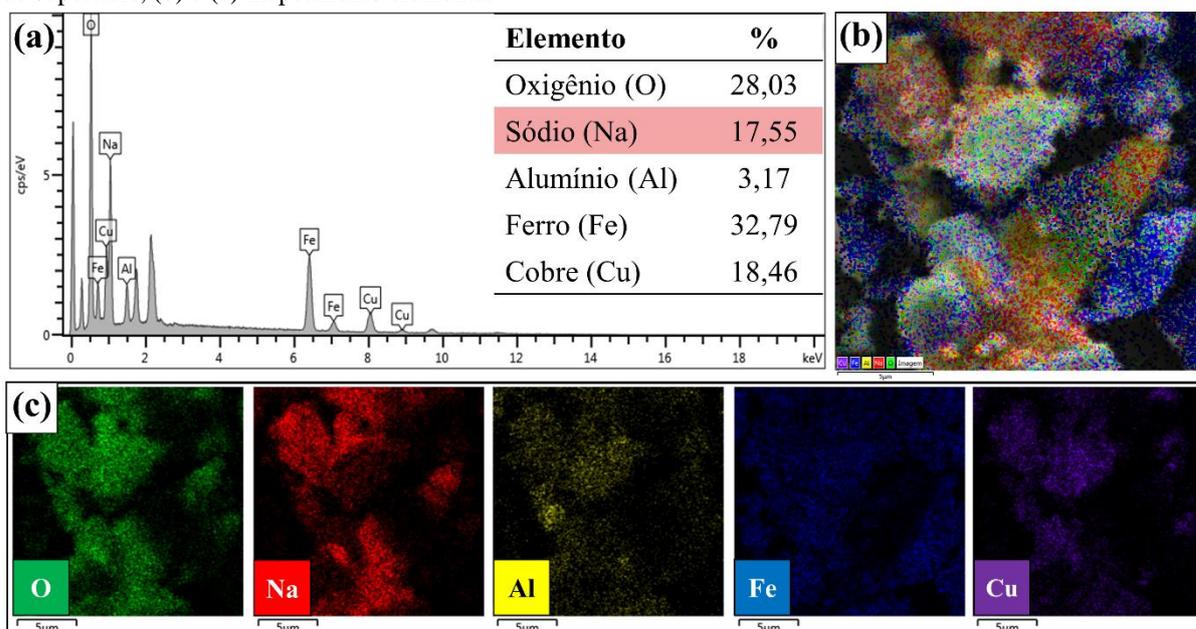
A análise de EDS foi empregada para examinar a composição química semiquantitativa da superfície dos materiais CuFe_2O_4 e $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$. A partir do espectro de EDS da CuFe_2O_4 realizado em um nível de ampliação de $10000\times$ (Figura 16a), confirma-se a existência dos elementos Fe (46,3 %), Cu (27,2 %) e O (26,4 %) na superfície da estrutura da CuFe_2O_4 . Os picos localizados em aproximadamente 0,5; 6,5 e 7,0 Kev estão relacionados à energia de absorção dissipada pelo elemento ferro, sendo este o elemento majoritário devido a maior intensidade dos picos. O elemento cobre apresentou picos relativos à sua energia de absorção em 1,0, 8,0 e 9,0 Kev. Enquanto o oxigênio exibiu somente um pico de alta intensidade em 0,5 Kev, indicando que os componentes estão na forma de óxidos. Com base nos valores percentuais de Fe e Cu, estima-se que o valor da razão de Cu^{2+} para Fe^{3+} é de 1:1,7 (m/m), próximo ao valor de proporção de 1:2 ($\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$) utilizado no método de síntese da CuFe_2O_4 . O mapa elementar da CuFe_2O_4 (Figura 16b) mostra uma distribuição homogênea e uniforme dos elementos constituintes do suporte magnético, apontando a eficiência do processo de coprecipitação empregado.

Figura 16 – Análise de EDS do suporte magnético CuFe_2O_4 : (a) espectros EDX e análise química de superfície, (b) e (c) mapeamento elementar.



O espectro de EDS do catalisador sintetizado (Figura 17a) revelou a presença de elementos como o Na (17,55 %) e Al (3,17 %) na sua superfície, além dos elementos característicos da CuFe_2O_4 . Os picos característicos dos átomos de Na e Al estão situados em 1,0 e 1,5 Kev, respectivamente. Esses componentes adicionais são provenientes do NaAlO_2 , composto responsável pela atividade catalítica do material $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ na reação de transesterificação. Os dados obtidos corroboram os resultados obtidos por DRX e FTIR apresentados anteriormente. O mapa elementar do catalisador (Figuras 17b e 17c) revela uma boa dispersão do sódio sobre a superfície do suporte na região analisada, o que é uma característica fundamental para a eficiência do processo de síntese de biodiesel empregando o catalisador heterogêneo magnético básico desenvolvido neste estudo.

Figura 17 – Análise de EDS do catalisador magnético $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$: (a) espectros EDX e análise química de superfície, (b) e (c) mapeamento elementar.

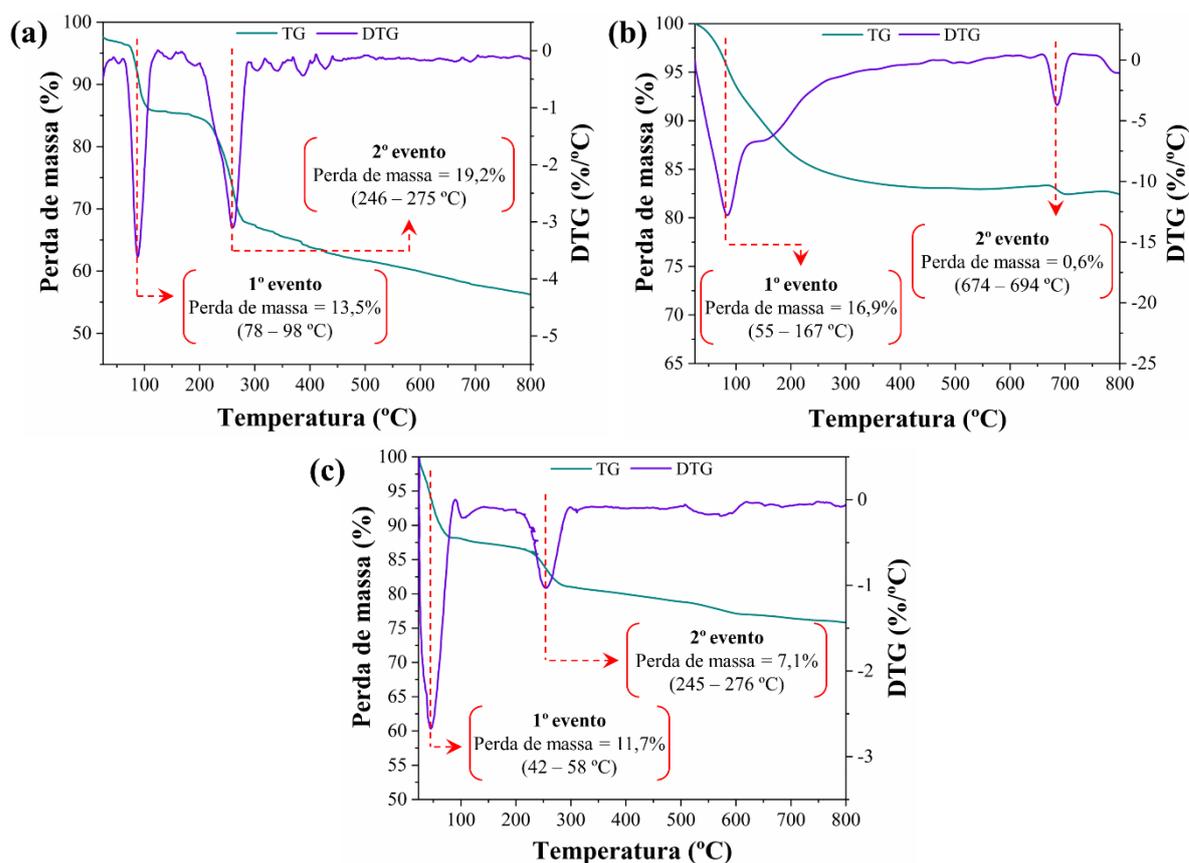


5.6 Análise Termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico das amostras NaAlO_2 , $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ e $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ (NC = Não calcinado), foi investigado pela técnica de TG. A Figura 18 resume os resultados obtidos de perda de massa associados aos eventos determinados pela primeira derivada da curva (DTG). O perfil de decomposição térmica para o NaAlO_2 (Figura 18a) evidenciou dois estágios principais de perda de massa. O primeiro evento (em 78 – 88 °C) e o segundo evento (em 246 – 275 °C) correspondem a evaporação de moléculas de água adsorvida fisicamente no material e perda de moléculas de água estrutural, respectivamente (Chotchuang *et al.*, 2022; Kanakikodi

et al., 2021). A perda de massa total (32,7%) expressiva apresentada pelo NaAlO_2 revela sua natureza higroscópica.

Figura 18 – Gráficos de TG/DTG das amostras (a) NaAlO_2 , (b) $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ e do (c) catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$.



Para a amostra $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ (Figura 18b), o primeiro evento (em 55 – 167 °C) é decorrente da perda de moléculas de água estrutural, do processo de desidroxilação do precipitado $(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3)$ para a formação do material CuFe_2O_4 e da decomposição de componentes voláteis como o íon acetato (AcO^-) provenientes do precursor metálico (Ali; Elkatory; Hamad, 2020; Rajput *et al.*, 2015). O segundo evento (em 674 – 694 °C) com perda de massa irrelevante (0.6%) é atribuído a distorção na estrutura cristalina devido à redução do Cu^{2+} em Cu^+ (Mao *et al.*, 2022). A temperatura de calcinação de 500 °C é ideal para a obtenção do CuFe_2O_4 com elevada estabilidade térmica.

O catalisador 25- $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-NC}$ (Figura 18c) apresentou comportamento térmico similar a amostra de NaAlO_2 , mas com maior estabilidade térmica (perda de massa total de 18,8%). Acima de 300 °C, o catalisador não apresentou nenhum evento de perda de massa

significativo. Portanto, o catalisador atinge estabilidade térmica quando submetido a tratamento térmico com temperatura que exceda 300 °C.

5.7 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

De modo a avaliar a capacidade da atividade magnética dos materiais CuFe_2O_4 e $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ sintetizados, curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado (M vs. H) foram obtidas pela técnica VSM (Figura 19a). Conforme os resultados relativos ao gráfico de VSM, o suporte catalítico CuFe_2O_4 e o catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ apresentaram valores de magnetização de saturação (M_s) de 25,92 e 23,62 emu g^{-1} , respectivamente. Esse parâmetro (M_s) revela o estado de magnetização máximo alcançado pelos materiais através da aplicação de um campo magnético de $\pm 20,0$ kOe, indicando forte capacidade de resposta magnética dos materiais preparados (Wang *et al.*, 2019).

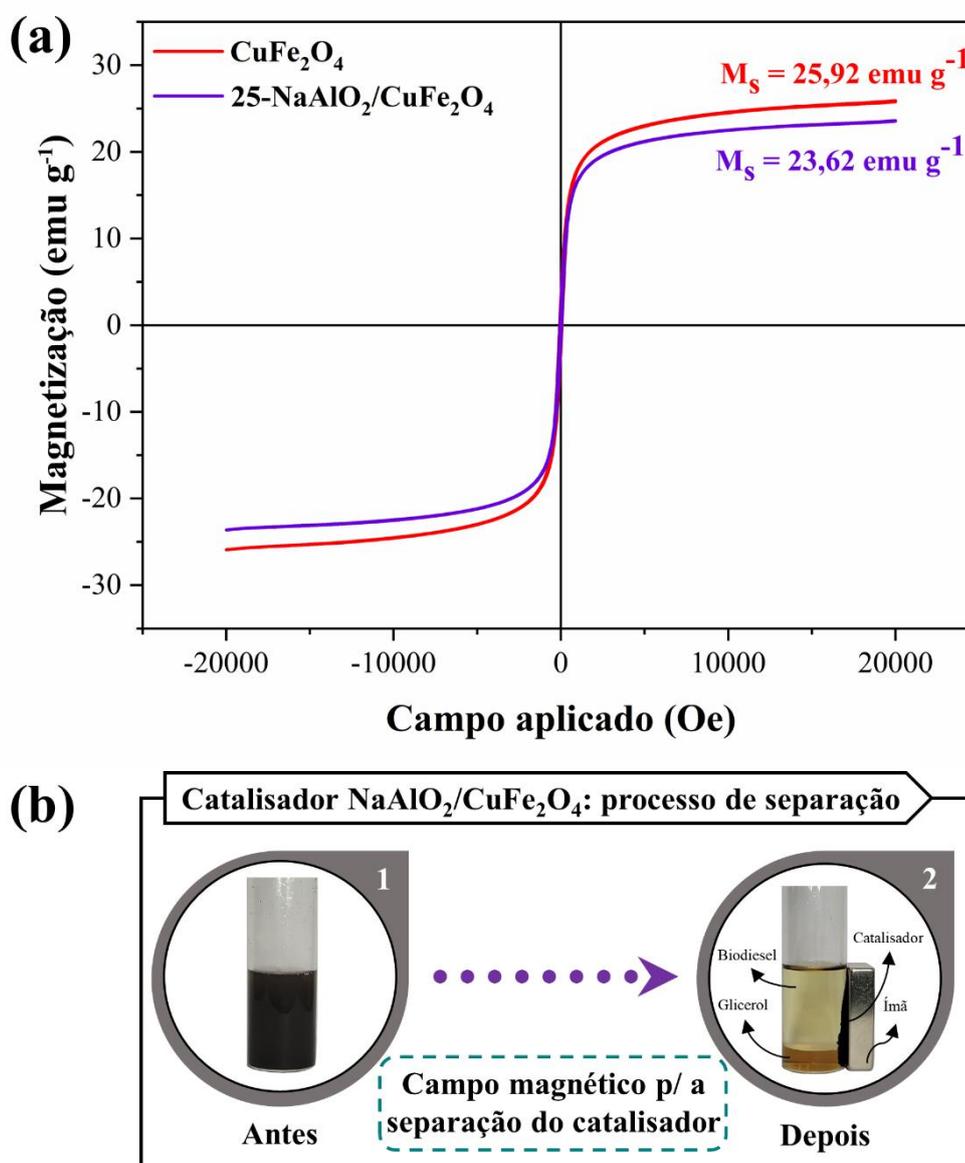
A CuFe_2O_4 é o componente responsável pela atividade magnética do catalisador. O potencial da atividade magnética da CuFe_2O_4 após o processo de preparo do catalisador foi reduzido em cerca de ~9%, visto que o valor de M_s é modificado de 25,92 para 23,62 emu g^{-1} , esta pequena diminuição nos valores de M_s está associada a presença de espécies não magnéticas (NaAlO_2) nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura da CuFe_2O_4 , causando um leve enfraquecimento no acoplamento entre as sub-redes magnéticas (Sousa *et al.*, 2022). Comparado à literatura, o catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ apresentou atividade magnética estável e superior à catalisadores magnéticos reportados em outros estudos. O catalisador magnético $\text{SrO-ZnO/MIL-100(Fe)}$, desenvolvido por Yang *et al.* (2023), apresentou valor de M_s de 5,32 emu g^{-1} e perda drástica na capacidade da atividade magnética de 95,5% após o processo de síntese do catalisador em relação ao potencial do suporte magnético empregado. Outro exemplo consiste no catalisador $\text{CaO/ZnFe}_2\text{O}_4$ sintetizado por Torkzaban *et al.* (2022) que apresentou valor de M_s de 1,30 emu g^{-1} .

Baseado no perfil do gráfico de VSM, a CuFe_2O_4 exibiu características de ferrita do tipo *soft* devido ao baixo campo coercitivo (H_c). A amostra de CuFe_2O_4 apresentou H_c de 65,41 Oe e o catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ apresentou H_c de 40,56 Oe, o que é evidenciado pelas curvas de histerese passarem próximo a origem das coordenadas, indicando que a ferrita espinélica sintetizada sofre o processo de magnetização e desmagnetização facilmente (Rajini & Ferdinand, 2023). Com isso, os materiais CuFe_2O_4 e $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ apresentaram baixos valores de magnetização remanescente (M_r), sendo 2,84 e 1,79 emu g^{-1} , respectivamente, quando o campo magnético aplicado é nulo. Além disso, a CuFe_2O_4 tem propriedades

ferromagnéticas devido ao alinhamento paralelo dos íons de Fe^{3+} situados nos sítios octaédricos da ferrita do tipo espinélio (Rajini & Ferdinand, 2023).

Portanto, as características magnéticas intrínsecas do catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ oferecem boa dispersão no meio reacional e fácil separação e recuperação do sólido catalítico em relação aos produtos reacionais obtidos (biodiesel e glicerol) com a aplicação de um campo magnético externo, como ilustrado na Figura 19b.

Figura 19 – (a) Curvas de histerese da amostra CuFe_2O_4 e do catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ obtidas por VSM e (b) Ilustração esquemática: processo de separação magnética do catalisador $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ dos produtos da reação por ímã externo.



5.8 Construção do modelo preditivo para otimização da produção de biodiesel

5.8.1 Modelo de regressão

O processo de otimização utilizando o catalisador magnético 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ foi realizado a partir do planejamento fatorial composto central (FCCD) e da metodologia de superfície de resposta (MSR) para obter a melhor condição reacional e maximizar o teor de éster do biodiesel. A matriz experimental contida na Tabela 7 apresenta os resultados, em termos de teor de éster, dos biodieseis obtidos nos 29 experimentos realizados de forma aleatória, de acordo com o planejamento experimental 2⁴ FCCD. Baseado nos resultados da Tabela 7, é possível observar o impacto notável das quatro variáveis independentes investigadas, incluindo temperatura de reação (X₁), razão molar MeOH:óleo (X₂), concentração de catalisador (X₃) e tempo de reação (X₄), na resposta teor de éster dos biodieseis, uma vez que os experimentos 1 e 11 apresentaram biodieseis com teores de éster de 13,2% e 94,2%, respectivamente, expressando uma variação significativa nos resultados.

Tabela 7 – Matriz experimental e resultados obtidos para o planejamento FCCD.

Ordem	Ordem das corridas	Variáveis independentes				Resposta
		T (°C, X ₁)	M:O (mol/mol, X ₂)	C (% , X ₃)	t (min, X ₄)	Teor de éster (% , Y ₁)
1	1	60	9	2	30	13,2
2	15	60	9	2	90	32,3
3	9	60	9	10	30	32,4
4	17	60	9	10	90	76,3
5	5	60	21	2	30	16,6
6	21	60	21	2	90	33,1
7	27	60	21	10	30	50,6
8	7	60	21	10	90	93,2
9	25	120	9	2	30	86,9
10	22	120	9	2	90	88,7
11	28	120	9	10	30	94,2
12	14	120	9	10	90	92,5
13	19	120	21	2	30	72,1

(Continua)

14	8	120	21	2	90	65,9
15	23	120	21	10	30	93,3
16	3	120	21	10	90	83,0
17	13	60	15	6	60	72,8
18	4	120	15	6	60	92,4
19	20	90	9	6	60	91,7
20	11	90	21	6	60	64,0
21	26	90	15	2	60	87,6
22	24	90	15	10	60	88,8
23	18	90	15	6	30	88,6
24	29	90	15	6	90	89,1
25	2	90	15	6	60	93,0
26	16	90	15	6	60	92,0
27	6	90	15	6	60	92,5
28	12	90	15	6	60	93,6
29	10	90	15	6	60	93,3

O modelo estatístico quadrático foi desenvolvido a partir da análise de regressão linear dos resultados do delineamento experimental apresentado na Tabela 7. A equação polinomial de segunda ordem do modelo final que descreve matematicamente o comportamento da resposta teor de éster (Y) em função das variáveis codificadas efetivas ($p < 0,05$) é apresentada na Eq. (3).

$$Y = 92,08 + 19,36X_1 - 2,02X_2 + 11,55X_3 + 5,90X_4 - 8,81X_1^2 - 13,56X_2^2 - 3,21X_3^2 - 2,56X_4^2 - 5,45X_1X_2 - 6,74X_1X_3 - 8,65X_1X_4 + 3,63X_2X_3 - 1,28X_2X_4 + 2,70X_3X_4 \quad (3)$$

A Eq. (3) apresenta coeficientes com sinais positivos e negativos que refletem um efeito sinérgico e antagônico, respectivamente, em relação ao teor de éster do biodiesel. Além disso, A equação quadrática sugerida ilustra a magnitude dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis independentes e suas interações sobre a variável de resposta, indicando que a temperatura da reação tem o maior impacto sobre a resposta (teor de éster) considerando o seu valor de coeficiente do termo linear (+19,36).

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 8, foi obtida a partir do agrupamento do conjunto de resultados experimentais da Tabela 7. Essa ferramenta permite avaliar a significância do modelo de regressão sugerido e da relação entre as variáveis e a resposta do sistema, tais como os termos lineares, quadráticos e de interações, baseado no valor de F (teste de variação de Fisher) e valor de ρ (valor de probabilidade). Os termos estatisticamente significativos são justificados pelos elevados valores de teste F e valores de $\rho < 0,05$ em um intervalo de confiança de 95,0%. O expressivo valor de F do modelo (15,50) quando comparado ao valor de F crítico (2,48) confirma o caráter significativo do modelo de regressão proposto por MSR-FCCD. Ademais, o modelo apresentou os seguintes coeficientes de determinação: $R^2 = 0,939$ e R^2 ajustado = 0,878, indicando alta capacidade preditiva do modelo de regressão desenvolvido, uma vez que o modelo pode explicar cerca de 94,0% dos valores de teor de éster dos biodieseis obtidos dentro dos níveis experimentais estudados. As magnitudes dos coeficientes de determinação mostram-se relevantes quando comparados com dados reportados na literatura, tal como o estudo desenvolvido por Tamoradi *et al.* (2021), em que estudaram o processo de otimização da produção de biodiesel por MSR utilizando o catalisador magnético $MgO@GO-CuFe_2O_4$, obtendo valores de $R^2 = 0,74$ e R^2 ajustado = 0,69.

Todos os fatores (componentes lineares, quadráticos e interações) foram considerados estatisticamente significativos ($\rho < 0,05$) como detalhado na Tabela 8. A sequência de regressores com maior contribuição no processo de transesterificação foi determinada com base no valor de F. Em relação as variáveis independentes, a temperatura (X_1) apresentou o mais alto valor de F (16578,25) do que a concentração de catalisador (X_3) com valor de F = 5899,86, tempo de reação (X_4) com valor de F = 1539,51 e razão molar MeOH:óleo (X_2) com valor de F = 180,86, implicando que a temperatura tem um maior impacto sobre o teor de éster do biodiesel do que os demais fatores. Entre as variáveis quadráticas, os valores de F dos termos X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 e X_4^2 foram 493,21, 1168,34, 65,50 e 41,66, respectivamente, mostrando que o termo quadrático da razão molar MeOH:óleo apresentou maior impacto sobre a produção de biodiesel. Por fim, a interação X_1X_4 com valor de F = 2945,68 se demonstrou como a mais significativa entre os termos de interação.

Tabela 8 – ANOVA para análise de variância do modelo quadrático.

Efeitos	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F-valor	Prob. > F	Significância
Modelo	16986,55	14	1213,32	15,50	–	Sig.

(Continua)

X ₁	6747,35	1	6747,34	16578,25	<0,0001	Sig.
X ₂	73,61	1	73,60	180,86	0,0001	Sig.
X ₃	2401,24	1	2401,24	5899,86	<0,0001	Sig.
X ₄	626,58	1	626,58	1539,51	<0,0001	Sig.
X ₁ ²	200,74	1	200,73	493,21	<0,0001	Sig.
X ₂ ²	475,51	1	475,51	1168,34	<0,0001	Sig.
X ₃ ²	26,66	1	26,65	65,50	0,0012	Sig.
X ₄ ²	16,96	1	16,95	41,66	0,0029	Sig.
X ₁ X ₂	476,33	1	476,33	1170,35	<0,0001	Sig.
X ₁ X ₃	727,65	1	727,65	1787,84	<0,0001	Sig.
X ₁ X ₄	1198,89	1	1198,89	2945,68	<0,0001	Sig.
X ₂ X ₃	210,98	1	210,97	518,37	<0,0001	Sig.
X ₂ X ₄	26,27	1	26,26	64,53	0,0013	Sig.
X ₃ X ₄	117,18	1	117,18	287,91	<0,0001	Sig.
Residual	1095,66	14	78,26	–	–	
Falta de ajuste	1094,03	10	109,40	266,80	<0,0001	Sig.
Erro puro	1,63	4	0,41			
Total	18082,21	28				

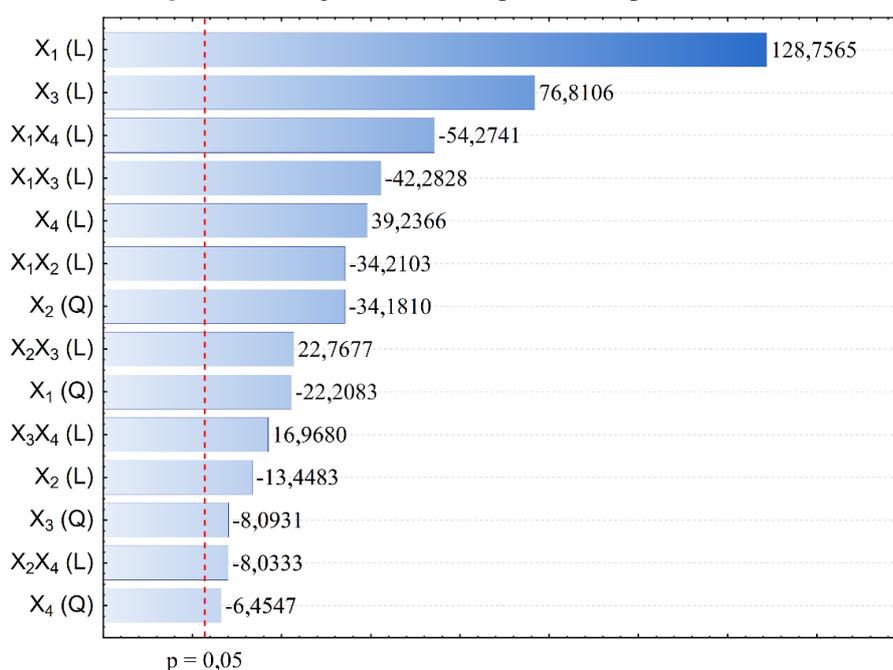
- Estatisticamente significativo no nível de confiança de 95,0% ($\alpha = 0,05$).
- $R^2 = 0,939$.
- R^2 ajustado = 0,878.

O diagrama de Pareto (Figura 20) esquematiza, em ordem decrescente, os termos que causam um efeito positivo ou negativo na resposta teor de éster em um limite de confiança de 95,0% dado pelo valor de $p = 0,05$. Essa ferramenta indica a direção da influência dos fatores estudados a partir dos valores positivos e negativos, uma vez que o sinal determina a direção e o valor absoluto determina a intensidade. Os efeitos que se encontram além da linha pontilhada vermelha são considerados estatisticamente significativos. Com isso, os dados presentes no diagrama evidenciam que todos os termos apresentaram efeitos significativos no teor de éster do biodiesel.

O gráfico de Pareto revelou a temperatura (X₁) como parâmetro mais relevante para a reação de transesterificação utilizando o catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄. Os termos linear

($X_1(L)$) e quadrático ($X_1(Q)$) apresentaram efeitos com valores de 128,75 e -22,20, respectivamente. Dessa forma, a variável independente temperatura apresenta uma influência positiva sobre a resposta teor de éster, favorecendo a conversão do óleo de soja em ésteres metílicos com o aumento da temperatura. Contudo, esse aumento em função da temperatura ocorre somente em uma determinada faixa do intervalo estudado devido ao efeito quadrático negativo, indicando o decréscimo do teor de éster do biodiesel obtido a partir de uma determinada temperatura reacional. Esse comportamento foi observado no estudo de otimização da produção de biodiesel utilizando o catalisador magnético $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$ conduzido por Gonçalves *et al.* (2021a).

Figura 20 – Diagrama de Pareto para efeitos padronizados.



Em relação a variável razão molar MeOH:óleo (X_2), constatou-se o efeito linear negativo ($X_2(L)$) e efeito quadrático negativo ($X_2(Q)$) com valores de -13,44 e -34,18, respectivamente, indicando que o aumento da quantidade de álcool no processo de transesterificação não promove necessariamente um aumento no valor de teor de éster, exceto na interação $X_2X_3 (L)$ que apresentou um efeito com valor positivo de 22,76. Os efeitos negativos das interações $X_1X_2(L)$ e $X_2X_4(L)$ apontam que a reação alcança o equilíbrio químico em uma determinada faixa do intervalo estudado e o teor de éster do biodiesel tende a decrescer ao ultrapassar certo ponto.

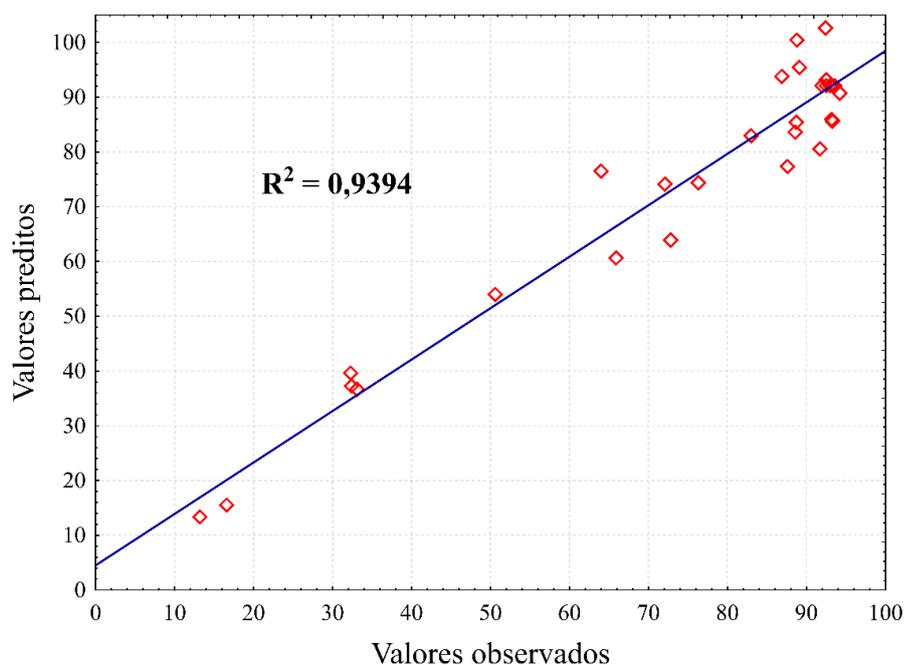
Na análise da variável independente concentração de catalisador (X_3), observa-se que seu termo linear ($X_3(L)$) apresenta uma contribuição significativa para a conversão em ésteres, dado

o valor positivo do efeito de 76,81. Entretanto, o impacto negativo desse parâmetro pode ser verificado na interação $X_1X_3(L)$ (-42,28) devido a magnitude moderada do valor do efeito quadrático significativo ($X_3(Q)$) de -8,09.

No que se refere a variável independente tempo (X_4) considerando o diagrama de Pareto, o efeito linear positivo $X_4(L)$ com magnitude de 39,23 aponta que o tempo reacional mais prolongado favorece a conversão em ésteres da reação. No entanto, o efeito quadrático negativo $X_4(Q)$ com valor de -6,45 mostra que essa tendência ocorre somente em um dado intervalo dos níveis estudados, resultando em um decréscimo no valor de teor de éster do biodiesel após atingir o equilíbrio. O impacto negativo do tempo reacional pode ser notado nas interações com a temperatura ($X_1X_4(L)$) e razão molar MeOH:óleo ($X_2X_4(L)$).

A Figura 21 retrata os valores observados contra os valores previstos obtidos pelo modelo de regressão desenvolvido por ANOVA para cada corrida experimental. No gráfico é notável uma boa distribuição e proximidade dos pontos experimentais (símbolos vermelhos) em torno da linha diagonal azul, o que sugere uma boa correlação entre os resultados. Portanto, o modelo de regressão pode explicar com alta precisão o comportamento esperado dos resultados de teor de éster do biodiesel dentro dos níveis estudados devido ao seu R^2 de 0,9394.

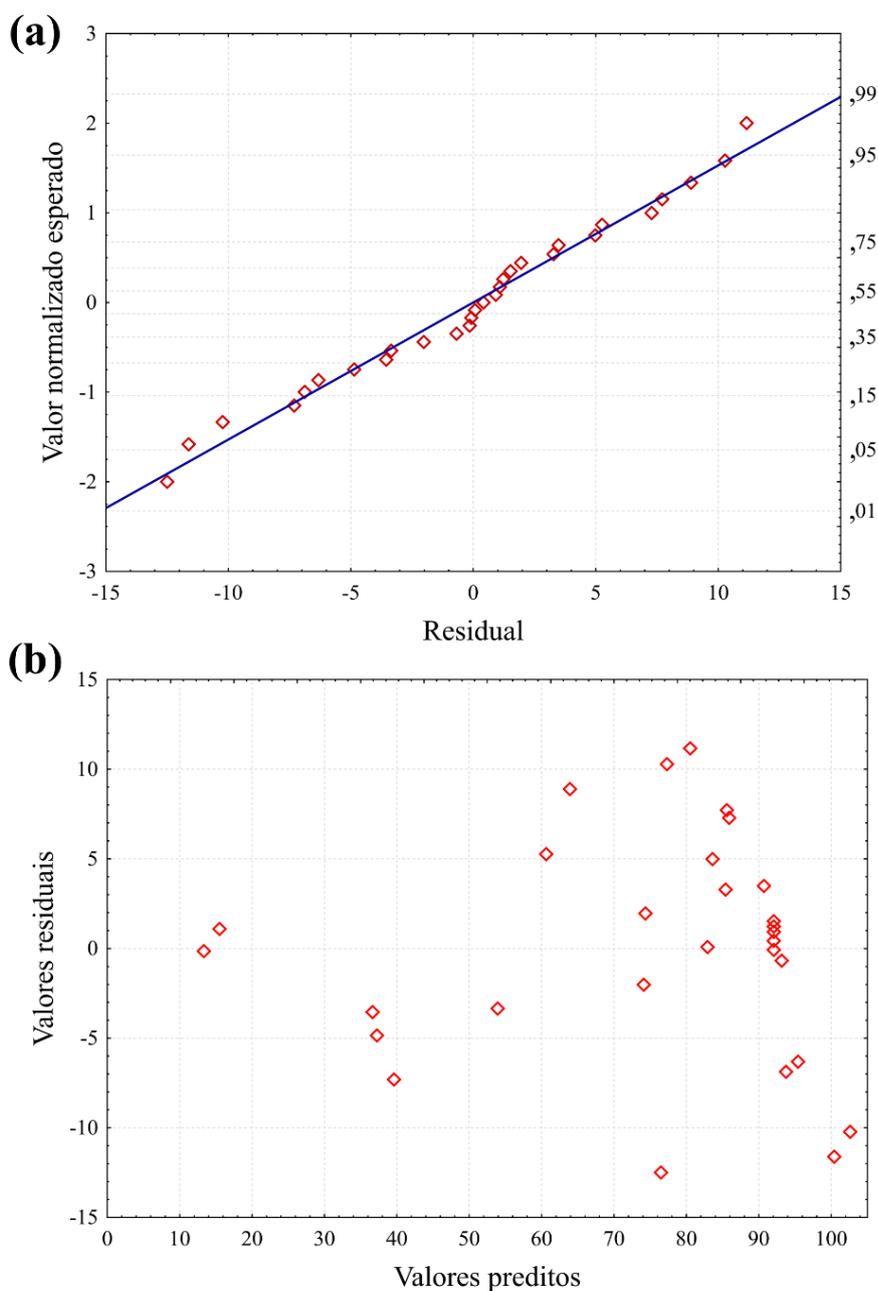
Figura 21 – Gráfico dos valores preditos vs. os valores observados para o teor de éster.



A distribuição normal dos resíduos pode ser verificada na Figura 22a. O gráfico de probabilidade normal mostra que todos os erros residuais são distribuídos linearmente em relação à linha diagonal. Os resíduos lineares seguem a distribuição normal e indicam

adequação do modelo, uma vez que os desvios positivos e negativos dos erros são exibidos de modo uniforme no modelo de regressão para teor de éster, tornando-os desprezíveis (Joorasty *et al.*, 2022). A partir do gráfico que relaciona os valores previstos de teor de éster em função dos resíduos (Figura 22b), verifica-se uma dispersão randômica dos resíduos evidenciando que o modelo quadrático sugerido é apropriado para o processo de previsão dos valores (Tamjidi *et al.*, 2022).

Figura 22 – (a) Distribuição normal dos resíduos e (b) relação entre os valores preditos vs. os resíduos.

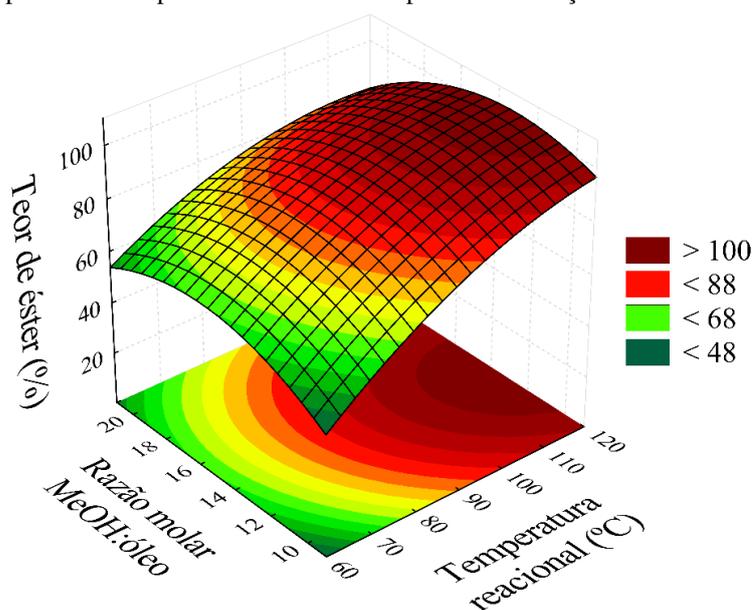


5.8.2 Metodologia de superfície de resposta

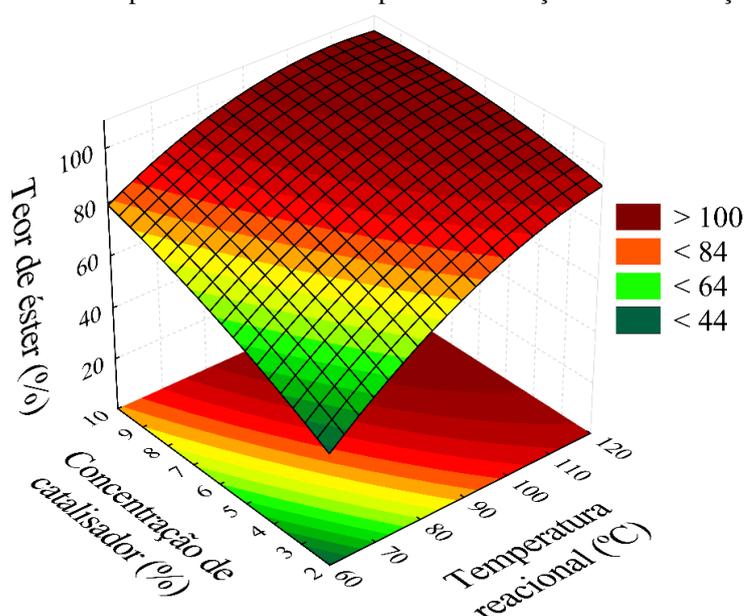
Os gráficos de contorno e superfície de resposta tridimensionais (3D) são representados na Figura 10. Seis diagramas de superfície de resposta foram obtidos com o propósito de avaliar as interações entre as variáveis independentes (temperatura de reação, razão molar MeOH:óleo, concentração de catalisador e tempo de reação) sobre o teor de éster do biodiesel. Cada gráfico de superfície de resposta é plotado em função de duas variáveis independentes, enquanto as outras duas variáveis são mantidas em seus pontos centrais (0). As curvas 3D representam o teor de éster de acordo com a Eq. (2) apresentada anteriormente.

A superfície de resposta descrita na Figura 23 demonstra o efeito da interação entre as variáveis temperatura de reação (X_1) e razão molar MeOH:óleo (X_2). A partir da análise do gráfico de superfície, observa-se um incremento no valor de teor de éster de 48% para aproximadamente 100% no intervalo de temperatura de 60 a 120 °C, considerando a razão molar MeOH:óleo fixa de 15:1, evidenciando a forte influência exercida da temperatura de reação sobre o processo de transesterificação. Esse comportamento ocorre por dois principais motivos: (I) o aumento da temperatura melhora o contato do sistema óleo, metanol e catalisador, uma vez que as limitações de transferência de massa são reduzidas mediante a diminuição da viscosidade do meio reacional e (II) promove um aumento no número de colisões entre as moléculas na superfície do catalisador, levando a uma diminuição na energia de ativação da reação de transesterificação (Booramurthy *et al.*, 2020; Dos Santos *et al.*, 2022).

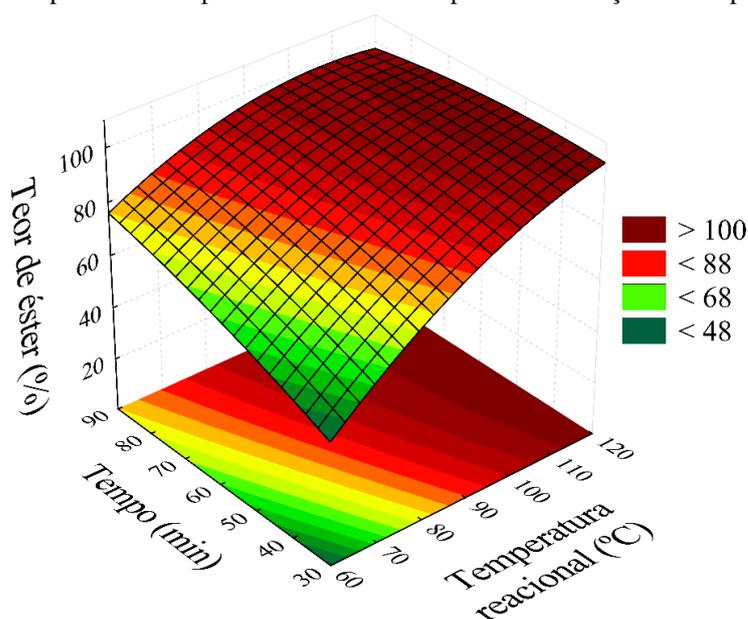
Entretanto, a combinação entre as variáveis temperatura de reação e razão molar MeOH:óleo desempenha um efeito negativo no valor de conversão em éster, de forma que o biodiesel apresenta diminuição no teor de éster quando a razão molar MeOH:óleo atingiu um determinado valor, fato evidenciado pela inclinação negativa na região com elevadas razões molares. O termo quadrático mais significativo apresentado no diagrama de Pareto (Figure 20) é referente a variável independente razão molar MeOH:óleo ($X_2(Q) = -34,18$), o sinal negativo justifica o decréscimo no valor do teor de éster do biodiesel ao exceder a razão molar MeOH:óleo de 15:1. Portanto, uma razão molar MeOH:óleo igual ou inferior a 16:1 deve ser escolhida para o processo de otimização, uma vez que temperaturas demasiadamente elevadas favorece o excesso de metanol no estado gasoso, resultando em uma diminuição da quantidade de álcool em fase líquida disponível para reagir com o óleo de soja (Gonçalves *et al.*, 2021b).

Figura 23 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação vs. razão molar MeOH:óleo.

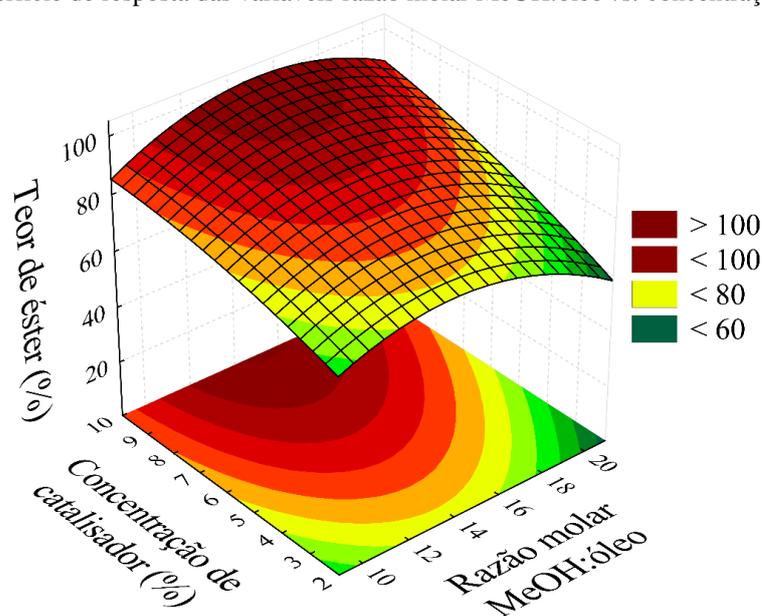
A Figura 24 mostra a superfície de resposta que representa o efeito da interação entre a temperatura de reação e a concentração de catalisador na conversão em éster. Novamente, é possível observar o efeito positivo da variável temperatura (X_1) sobre o teor de éster do biodiesel. O biodiesel obtido pode atingir um valor de teor de éster acima de 84% ao empregar uma temperatura maior que 90 °C, independente da concentração de catalisador utilizada no sistema. Por outro lado, o aumento da concentração de catalisador (X_3) promove um aumento no valor da conversão da reação. Ao condicionar a temperatura de reação à 90 °C, verifica-se um aumento de 84% para um valor máximo de teor de éster próximo de 100% no intervalo de 2–10% de concentração de catalisador, visto que ocorre um aumento dos sítios ativos disponíveis no sistema reacional que são responsáveis por acelerar o processo de conversão dos triacilglicerídeos em ésteres (Foroutan *et al.*, 2022). A região de conversão máxima para a variável X_3 está contida no intervalo de 6 a 10%. Contudo, a interação X_1X_3 não é muito favorecida na região próxima ao limite dos níveis superiores das variáveis temperatura e concentração de catalisador devido ao seu efeito linear de valor -42,28, conforme apresentado do diagrama de Pareto.

Figura 24 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação vs. concentração de catalisador.

O efeito da interação entre a temperatura de reação e o tempo de reação no teor de éster do biodiesel é representado pela superfície de resposta da Figura 25. Com base no gráfico de superfície, pôde-se observar que um biodiesel com teor de éster acima de 88% pode ser obtido ao empregar uma temperatura de reação acima de 90 °C, independentemente do tempo de reação utilizado. Isso ocorre pois o efeito da temperatura apresenta uma influência mais significativa no teor de éster do que o efeito do tempo. Observações semelhantes foram relatadas no trabalho envolvendo otimização da produção de biodiesel utilizando cinza de açaí como catalisador desenvolvido por Mares *et al.* (2021). Contudo, a região de conversão máxima está contida no intervalo de tempo de 30 a 80 min, o qual conduz a um biodiesel com teor de éster de aproximadamente 100%. A partir de 80 min, a conversão da reação em termos de teor de éster decresce ligeiramente devido ao caráter reversível da reação de transesterificação (Pugazhendhi *et al.*, 2020). Além disso, o efeito quadrático do tempo $X_4(Q)$ de -6,45 indica esse comportamento.

Figura 25 – Superfície de resposta das variáveis temperatura de reação vs. tempo de reação.

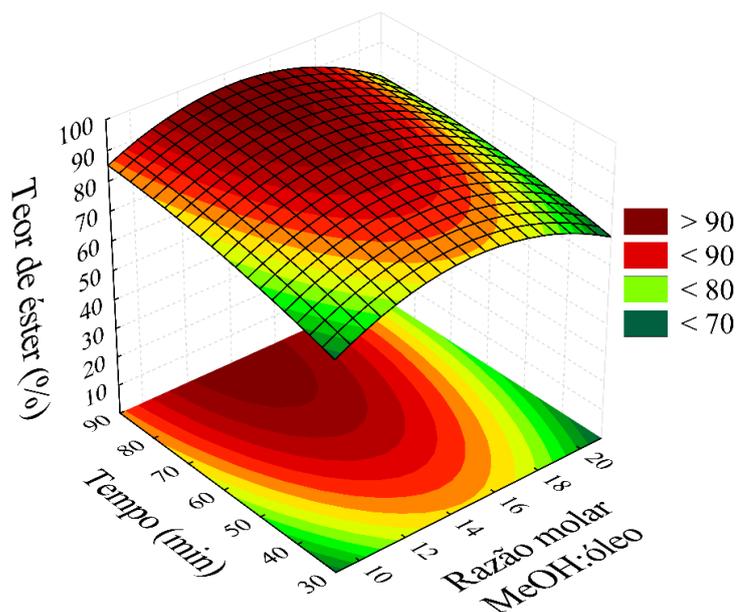
A superfície de resposta para o teor de éster foi obtida usando as variáveis razão molar MeOH:óleo (X_2) e concentração de catalisador (X_3) e é apresentada na Figura 26. O gráfico de superfície mostra que biodieseis com teores de éster acima de 80% são obtidos ao utilizar valores de razão molar MeOH:óleo de 11:1 a 19:1, associado ao emprego do catalisador na concentração compreendida no intervalo de 6 a 10%. A interação entre a razão molar MeOH:óleo e concentração de catalisador na região próxima aos níveis superiores proporciona um certo impacto negativo sobre o teor de éster do biodiesel. Isso ocorre devido a maior influência do efeito $X_2(Q)$ (valor de -34,18) frente a influência do efeito da interação X_2X_3 (valor de 22,76), conforme descrito no gráfico de Pareto. Isto, sugere que a utilização de quantidades excessivas de metanol pode dificultar o acesso do óleo de soja aos sítios ativos do catalisador magnético resultando na diminuição da conversão em éster no processo reacional (Araújo *et al.*, 2021).

Figura 26 – Superfície de resposta das variáveis razão molar MeOH:óleo vs. concentração de catalisador.

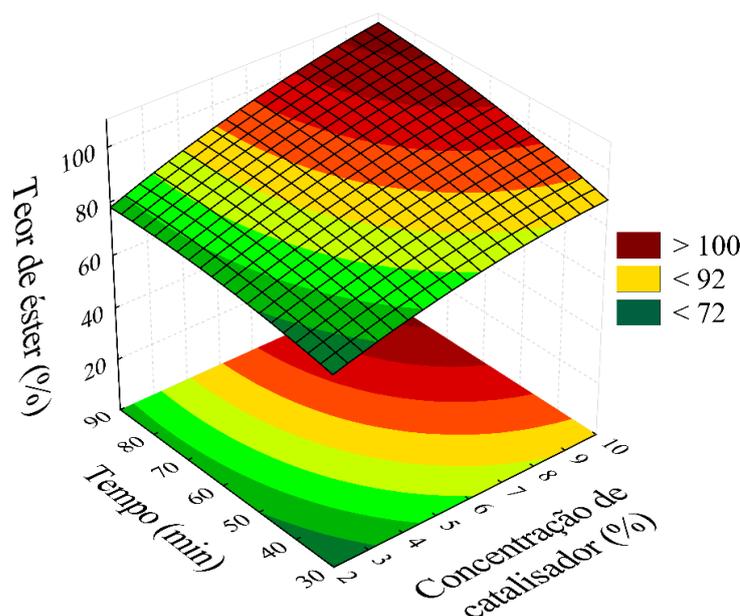
As Figuras 27 e 28 exibem os efeitos das interações das variáveis razão molar MeOH:óleo (X_2) e concentração de catalisador (X_3) com a variável tempo (X_4), respectivamente. Na superfície 3D da Figura 27, observa-se que o produto da reação atinge elevado teor de éster (acima de 90%) com o aumento no tempo de reação de 30 min para 50 min e razão molar MeOH:óleo de 9:1 para aproximadamente 11:1. O efeito positivo do tempo de reação sobre a eficiência da síntese de biodiesel ocorre devido um maior tempo de contato proporcionar uma maior taxa de transferência de massa no sistema (óleo de soja, metanol e catalisador), que exige um certo período de tempo para reagir e formar o produto de interesse (Behera *et al.*, 2020).

Em relação a razão molar MeOH:óleo, o aumento no valor de teor de éster do biodiesel é decorrente do excesso de metanol impulsionar o sentido da reação para a formação dos ésteres, visto a reversibilidade do processo (Nisar *et al.*, 2017). Entretanto, ao exceder a razão molar MeOH:óleo de 18:1, o valor de teor de éster do biodiesel diminui de forma acentuada. Isso pode ser atribuído ao uso de quantidade excessiva de CH_3OH possivelmente tornar os sítios ativos do catalisador inacessíveis, dificultar a separação do biodiesel com o glicerol ou alterar o equilíbrio da reação devido a menor concentração relativa do óleo de soja no meio reacional, causando uma menor taxa de reação. (Foroutan *et al.*, 2022).

Figura 27 – Superfície de resposta das variáveis razão molar MeOH:óleo vs. tempo de reação.



A superfície 3D da Figura 28 revela que a reação de transesterificação conduzida com uma concentração de catalisador de 2% e tempo de reação de 30 min leva a produção de biodiesel com teor de éster de até 72%. De forma subsequente, com o emprego de uma concentração de catalisador 10% e tempo de reação de 90 min no sistema reacional, o biodiesel obtido atinge um teor de éster próximo à 100%. O incremento no teor de éster com o aumento do tempo de reação ocorre devido ao maior tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, favorecendo o processo de transesterificação para o sentido dos produtos requeridos (Athar & Zaidi, 2020). Ademais, o aumento da concentração de catalisador leva a uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos (NaAlO_2), disponíveis para a reação, favorecendo a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos (Mohebbi *et al.*, 2020).

Figura 28 – Superfície de resposta das variáveis concentração de catalisador vs. tempo de reação.

5.9 Otimização e validação do modelo

A MSR-FCCD foi empregada com o objetivo de otimizar as variáveis que influenciam o processo de transesterificação utilizando o catalisador magnético $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$, dentro dos domínios superiores e inferiores de cada fator estudado. A função de desejabilidade de Derringer revelou a seguinte condição ótima de reação: temperatura de reação de $95\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar MeOH:óleo de 13:1, concentração de catalisador de 8% e tempo de reação de 60 min, para obtenção de biodiesel com valor predito de teor de éster de 98,34% (Figura 29).

Testes catalíticos para a validação do modelo desenvolvido foram conduzidos para avaliar sua capacidade de predição. Nesse sentido, a reação de transesterificação foi realizada utilizando o catalisador magnético $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ em três condições reacionais distintas, sendo uma condição ótima (CO) e duas condições aleatórias (CA), como reportado na Tabela 9. O erro relativo entre os valores preditos e experimentais é inferior à 5% para todos os ensaios de validação, indicando uma boa correlação e confiabilidade dos dados experimentais. Portanto, o modelo MSR-FCCD desenvolvido dispõe de alta precisão na predição do teor de éster dentro do intervalo de confiança de 95% estipulado (Gonçalves *et al.*, 2021a).

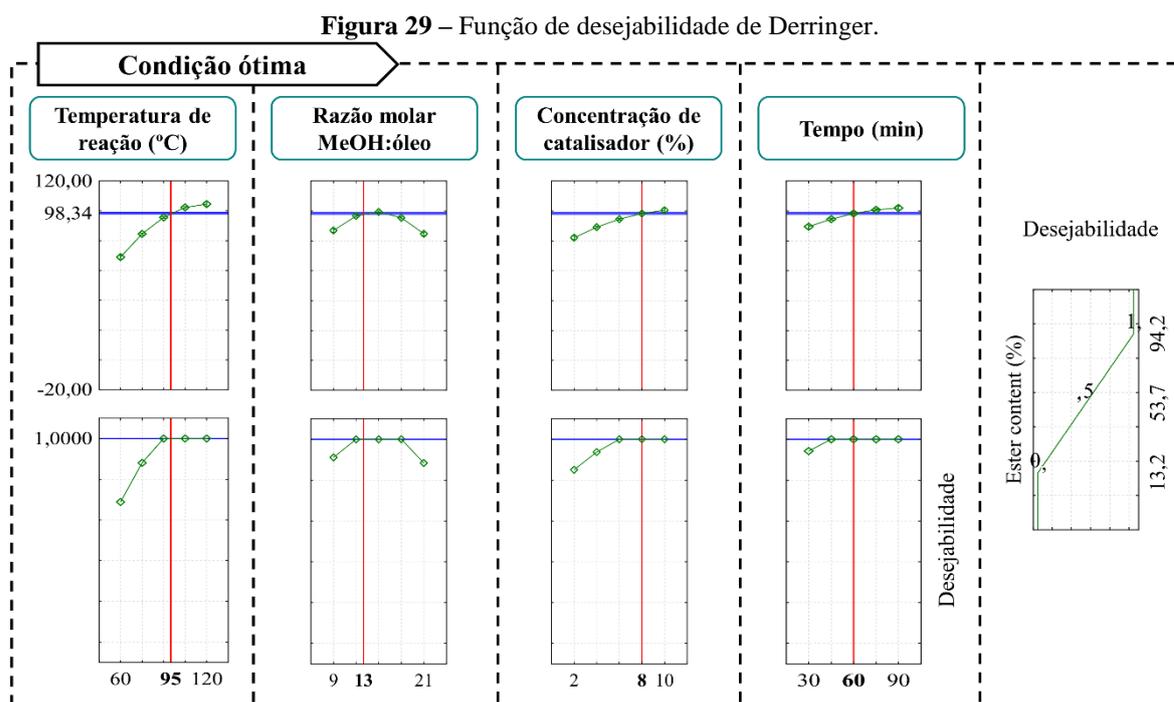


Tabela 9 – Resultados obtidos para a validação dos valores preditos pelo modelo.

Corrida	Condições de transesterificação (T, M:O, C, t)	Valor predito (%)	Valor experimental (%)	Erro relativo (%)
1 (CO)	95 °C, 13:1, 8%, 60 min	98,3	95,9	2,4
2 (CA)	85 °C, 15:1, 5%, 70 min	87,2	90,7	4,0
3 (CA)	70 °C, 9:1, 3%, 40 min	40,5	38,8	4,2

- CO: Condição ótima de reação.
- CA: Condição aleatória de reação.

5.10 Avaliação das especificações do biodiesel

A qualidade do biodiesel produzido pelo catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ sob a condição ótima de reação foi avaliada de acordo com o padrão internacional ASTM D6751. Os resultados dos ensaios físico-químicos e as especificações dos métodos ASTM são dados na Tabela 10. Com base nos dados obtidos, é possível observar que todas as propriedades do biodiesel analisadas atendem às diretrizes ASTM.

O presente biodiesel apresentou valor de viscosidade cinemática de 4,30 mm² s⁻¹, esse valor encontra-se dentro do intervalo mencionado pela norma padrão ASTM e tem um impacto positivo nas características de aerossol do biocombustível produzido, o que melhora o processo de atomização e formação de gotas menores, prolongando o tempo de vida útil dos filtros de

combustível e válvulas de injeção (Karkal *et al.*, 2023). Portanto, a viscosidade do biodiesel deve ser baixa. O valor de densidade de $0,877 \text{ g cm}^{-3}$ para o biodiesel sintetizado está de acordo com as especificações internacionais. Em geral, um valor de densidade baixo está relacionado a um menor grau de insaturação da cadeia estrutural do biodiesel, o que facilita a atomização e afeta a eficiência do processo de combustão (Salim *et al.*, 2022).

O valor de acidez do biodiesel produzido foi mensurado como $0,13 \text{ mg KOH g}^{-1}$, esse valor é menor do que o limite máximo definido pela ASTM ($0,50 \text{ mg KOH g}^{-1}$). Este parâmetro é fundamental para avaliar a quantidade de ácidos graxos livres presentes no produto, sendo um componente responsável por causar problemas de armazenamento e transporte devido ao seu caráter corrosivo (Ala'a *et al.*, 2022). O ponto de fulgor é uma propriedade estritamente ligada ao armazenamento e transporte do biodiesel, o valor de ponto de fulgor da amostra de biodiesel foi observado como $162 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, o biocombustível suporta um limite máximo de temperatura sem ser inflamado acima do valor mínimo padrão da ASTM ($130 \text{ }^\circ\text{C}$) (Ala'a *et al.*, 2022).

A temperatura estimada relacionada a propriedade ponto de entupimento do filtro à frio do biodiesel foi de $1 \text{ }^\circ\text{C}$, esse resultado revela à possibilidade de armazenamento adequado do biocombustível em regiões com tempo frio (Gonçalves *et al.*, 2021b). O biodiesel analisado por corrosividade ao cobre expressou o valor de 1a, o que sugere que o biocombustível não danificará os componentes metálicos do motor ocasionados por problemas de corrosão (Dos Santos *et al.*, 2022).

Tabela 10 – Propriedades físico-químicas do biodiesel produzido pelo catalisador magnético $25\text{-NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ e seus limites.

Descrição do teste	Unidade	Método	Limites ASTM D6751	Presente estudo
Viscosidade cinemática (a $40 \text{ }^\circ\text{C}$)	$\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$	D445	1,90 – 6.00	4,30
Densidade (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$)	g cm^{-3}	D6890	0,875 – 0.900	0,877
Valor de acidez	mg KOH g^{-1}	D664	0,50 max	0,13
Ponto de fulgor	$^\circ\text{C}$	D93	130,0 min	162,0
Ponto de entupimento de filtro a frio	$^\circ\text{C}$	D6371	–	1,0
Corrosão ao cobre	–	D130	3 max	1a

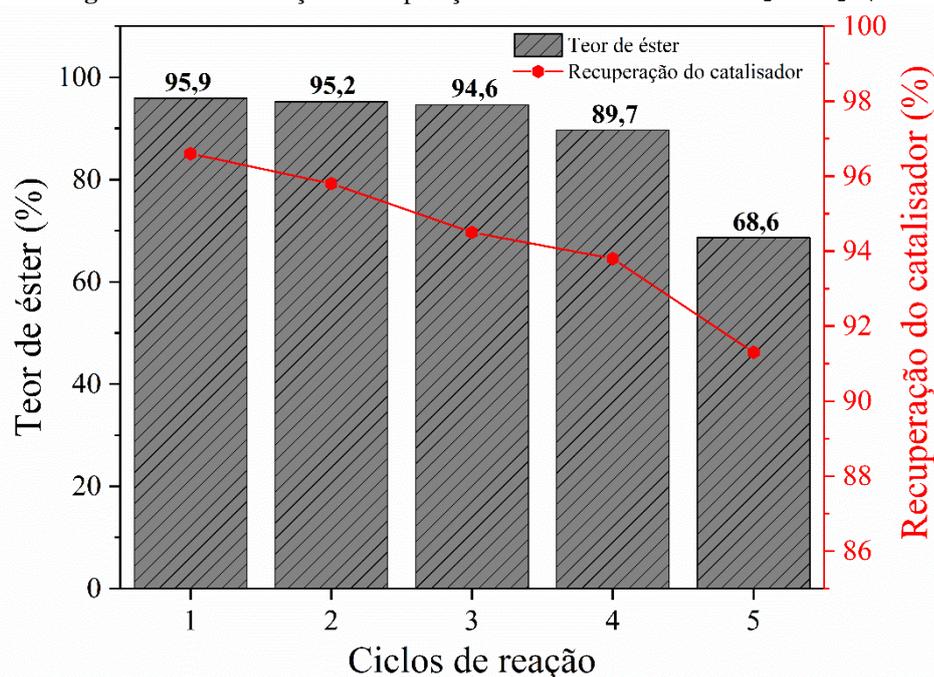
5.11 Investigação da capacidade de reutilização do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄

Catalisadores heterogêneos oferecem como principal vantagem ao processo de síntese de biodiesel a possibilidade de recuperação e reutilização do sólido catalítico em diversos ciclos de reação (Helmi & Hemmati, 2021). Com esse propósito, o catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ foi submetido a testes reacionais consecutivos para avaliar seu desempenho catalítico sob a condição ótima de reação estipulada pelo modelo MSR-FCCD (T = 95 °C, M:O = 13:1, C = 8% e t = 60 min). Ao fim de cada ciclo de transesterificação, o catalisador magnético foi separado dos produtos reacionais (biodiesel e glicerol) pela aplicação de um campo magnético externo utilizando um ímã de neodímio e utilizado em um novo ciclo reacional.

Ao utilizar somente o processo de lavagem com solvente (hexano) na recuperação do catalisador, as amostras de biodieseis atingiram teores de éster de 95,3 e 93,4% para o primeiro e segundo ciclos de reação, respectivamente. Entretanto, o valor de teor de éster do biodiesel diminuiu expressivamente para 15,6% no terceiro ciclo reacional. Resultados semelhantes foram obtidos no estudo desenvolvido por Zhang *et al.* (2020), no qual o catalisador NaAlO₂/γ-Al₂O₃ obteve rendimento em FAME de 96,77 e 52,16% para o primeiro e terceiro ciclo de transesterificação, respectivamente. O decréscimo da atividade catalítica do sólido 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ pode ser esclarecido por meio de dois aspectos: (I) lixiviação parcial dos sítios ativos da superfície do suporte catalítico para o meio reacional e (II) bloqueio dos sítios ativos por deposição de compostos orgânicos decorrentes dos produtos da reação (Salinas *et al.*, 2016; Islam *et al.*, 2022). Dessa forma, o catalisador básico magnético foi submetido a tratamento térmico em forno tipo mufla à 400 °C por 3 h entre os ciclos reacionais com o intuito de remover componentes orgânicos residuais indesejados (biodiesel e glicerol) da superfície do catalisador.

Os resultados de teor de éster do biodiesel e de recuperação do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ (reativado à 400 °C por 3 h) obtidos no estudo de reuso são apresentados na Figura 30. É possível observar que a reação de transesterificação utilizando o catalisador magnético 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ prossegue pela rota heterogênea, tendo eficiência na atividade catalítica até o 5º ciclo reacional. O biodiesel atingiu um valor de teor de éster de 95,9% no primeiro ciclo reacional e manteve atividade catalítica estável (em torno de 90%) até o quarto ciclo reacional. No quinto ciclo reacional, a eficiência catalítica para a obtenção de biodiesel diminuiu para 68,6% de teor de éster. O decréscimo na atividade do catalisador pode ser atribuído à lixiviação do NaAlO₂ (componente ativo) da superfície da ferrita de cobre.

Figura 30 – Reutilização e recuperação do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄.



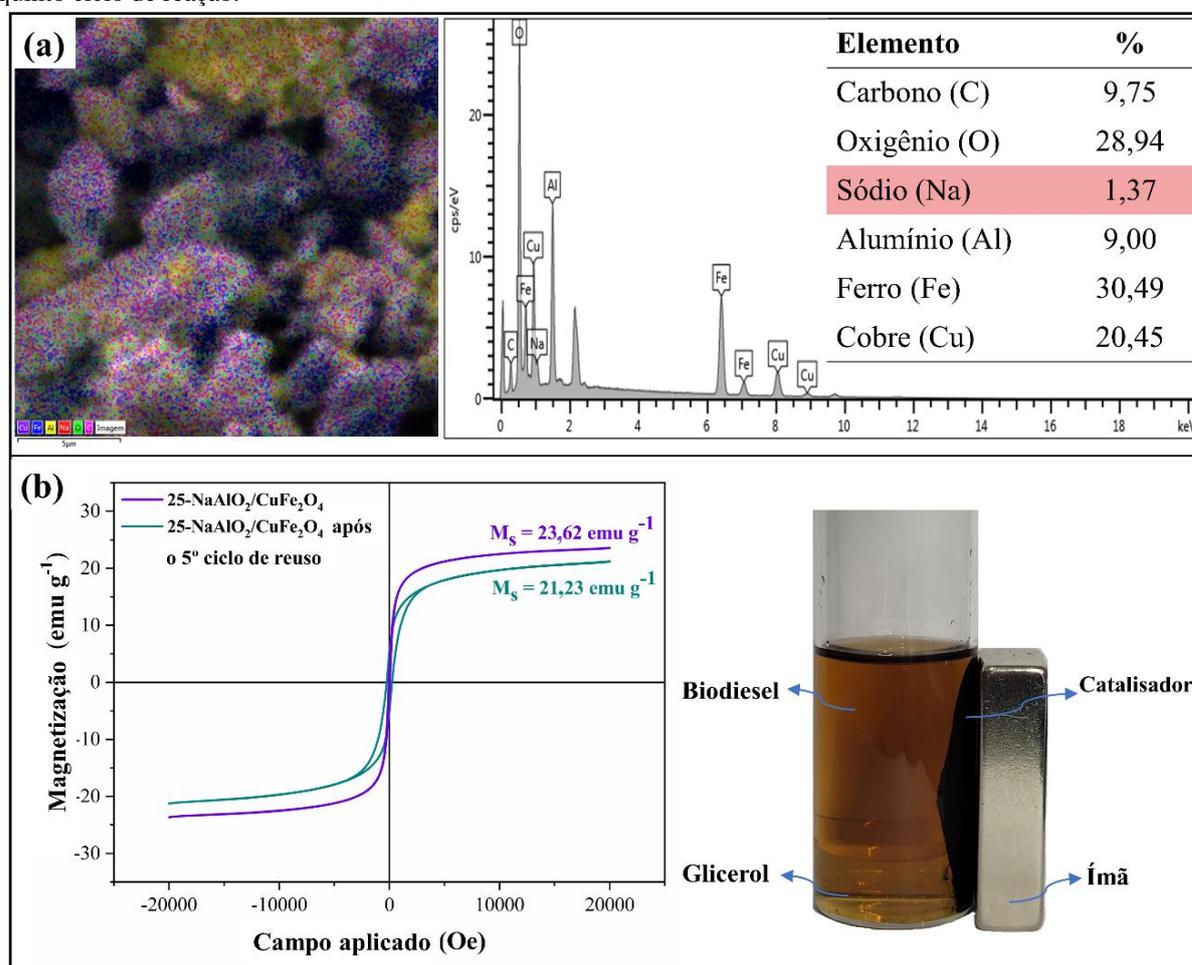
A desativação por lixiviação foi investigada através das análises de EDS e basicidade realizadas para o catalisador recuperado após o quinto ciclo reacional. Os dados de EDS (Figura 31a) revelaram que a concentração do elemento sódio presente na superfície da CuFe₂O₄ diminuiu de 17,55% para 1,37%. Similarmente, a análise de basicidade mostrou que a densidade de sítios básicos diminuiu de 2,73 para 0,49 mmol g⁻¹, confirmando a lixiviação dos sítios ativos para o meio reacional. Diferentes catalisadores suportados baseados em NaAlO₂ empregados na produção de biodiesel reportados na literatura relataram o mesmo comportamento (Zhang *et al.*, 2020; Ning *et al.*, 2021). Isso ocorre devido a dissolução do NaAlO₂ em metanol, resultando na formação de AlOOH como descrito na Eq. (4).



Contudo, a capacidade catalítica do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ reativado por calcinação é maior do que o catalisador sem tratamento térmico. O processo de reativação do catalisador empregando uma moderada temperatura de calcinação demonstrou ser eficiente para eliminar matéria orgânica da superfície do catalisador, uma vez que o elemento carbono (9,75%) foi detectado na análise de EDS do catalisador após a sua reutilização (Figura 31a). Além disso, a recalcinação do catalisador desempenhou um papel fundamental para reativar e estabilizar os sítios ativos na superfície do suporte magnético, tornando o sólido catalítico eficiente por mais ciclos de reutilização para a produção de biodiesel (Sun *et al.*, 2017).

A estabilidade da propriedade magnética do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ recuperado após o quinto ciclo reacional foi verificada por análise de VSM. A curva de magnetização do catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ recuperado (Figura 31b) apontou um valor de M_s de 21,23 emu g⁻¹, demonstrando uma pequena diminuição em relação ao catalisador em seu estado inicial ($M_s = 23,62$ emu g⁻¹), isso ocorre devido à componentes orgânicos presentes na superfície do catalisador, como apresentado na análise de EDS. Contudo, os resultados confirmam que o catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ mantém a sua atividade magnética estável para promover o processo de separação, além de ser suficiente para garantir uma alta taxa de recuperação do catalisador (> 90 % m/m) ao decorrer dos ciclos de transesterificação consecutivos.

Figura 31 – (a) Análise de EDS e (b) análise de VSM para o catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ recuperado após o quinto ciclo de reação.



5.12 Comparação do desempenho catalítico do sólido 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ com outros catalisadores para produção de biodiesel relatados na literatura

Nesta seção, diferentes catalisadores heterogêneos de natureza básica são comparados quanto as suas respectivas atividades catalíticas e parâmetros de reação empregados para a produção de biodiesel, como resumido e listado na Tabela 11. Por meio da análise comparativa, o biodiesel produzido usando o catalisador 25-NaAlO₂/CuFe₂O₄ apresenta um valor de teor de éster (95,9%) significativo e próximo à eficiência de catalisadores básicos reportados na literatura.

Além disso, o desempenho catalítico do sólido básico magnético desenvolvido destaca-se, principalmente, em relação à performance eficiente em tempo de reação curto (60 min), utilizando uma pequena quantidade de álcool no meio reacional (razão molar MeOH:óleo de 13:1) frente às condições operacionais exigidas pela maioria dos catalisadores básicos mostrados na Tabela 11, tornando o processo de transesterificação mais eficiente do ponto de vista econômico e operacional.

Ademais, a principal vantagem de usar o catalisador magnético proposto neste estudo é sua atividade e estabilidade catalítica mantidas satisfatórias por cinco ciclos de reação em condições operacionais de reação mais brandas, além da possibilidade de separação magnética mais rápida e eficiente.

Tabela 11 - Dados comparativos da produção de biodiesel usando diferentes catalisadores heterogêneos básicos relatados na literatura.

Catalisador	Fonte de triacilglicerídeo	Condições de transesterificação				Número de ciclos	TE no primeiro ciclo (%)	TE no último ciclo (%)	Ref.
		T (°C)	M:O (mol/mol)	C (%)	t (min)				
Cinza de açai	Óleo de soja	100	18:1	12	60	4	98,5	36,2	Mares <i>et al.</i> (2021)
MgO/MgAl _{0.4} Fe _{1.6} O ₄	Óleo de girassol	117,2	14,6:1	3,3	294	8	98,8	75,8	Nayebzadeh <i>et al.</i> (2020)
Na/ZnO/SBA-15	Óleo de algodão	65	24:1	12	240	5	98,0	74,0	Malhotra & Ali (2019)
KNa/ZIF-8@GO	Óleo de soja	100	18:1	8	180	4	98,0	<70,0	Fazaeli & Aliyan (2015)
Diatomita@CaO/MgO	Óleo residual de fritura	90	15:1	6	120	7	96,47	50,4	Rabie <i>et al.</i> (2019)
Cs-MgO	Óleo de oliva	90	30:1	2,8	1440	–	93,0	-	Woodford <i>et al.</i> (2014)
CaO-MgO/Al ₂ O ₃	Óleo de algodão	95,8	8,5:1	12,5	180	4	92,45	90,0	Mahdavi & Monajemi (2014)
KF/ γ -Al ₂ O ₃ -HC	Óleo de palma	140	18:1	5	33	7	>96,0	79,7	Gao <i>et al.</i> (2015)
CaSO ₄ /Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ core shell	Óleo de Jatropha	120	9:1	12	240	9	94,0	85,0	Teo <i>et al.</i> (2019)
NaAlO ₂ /CuFe ₂ O ₄	Óleo de soja	95	13:1	8	60	5	95,9	68,6	Presente estudo

TE = Teor de éster.

6 CONCLUSÃO

O novo catalisador magnético $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ foi desenvolvido com sucesso para a transesterificação heterogênea básica do óleo de soja em biodiesel. Diferentes técnicas de caracterização, como basicidade, DRX, FTIR, MEV, EDS, TG/DTG e VSM, comprovaram a presença de constituintes responsáveis pelo desempenho catalítico e magnético do material sintetizado. A natureza bifuncional do catalisador permitiu a obtenção de biodiesel com teor de éster máximo de 95,9% na condição ótima de temperatura de reação de 95 °C, razão molar MeOH:óleo de 13:1, concentração de catalisador de 8% e tempo de reação de 60 min, sem perda significativa na performance catalítica (> 90%) por quatro ciclos de reação, além de separação do catalisador rápida e eficaz através de um campo magnético externo, atingindo alta taxa de recuperação (> 90 % m/m). O modelo preditivo baseado na otimização por MSR-FCCD revelou confiabilidade de 93,94%, exibindo erros relativos inferiores à 5%. Portanto, essa investigação forneceu um catalisador heterogêneo básico magnético promissor para a síntese de biodiesel que reúne características importantes para o processo como excelente desempenho catalítico em curto tempo de reação, fácil recuperação e elevada estabilidade catalítica.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Sharifah Hanis Yasmin Sayid *et al.* A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1051, 2017.
- ABU-DIEF, A. M.; ABDEL-FATAH, S. M. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 7, n. 1, p. 55-67, 2018.
- AGHBASHLO, M. *et al.* Machine learning technology in biodiesel research: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 85, p. 100904, 2021.
- AGAFONOV, Alexander V. *et al.* Controlling micro-and nanostructure and activity of the NaAlO₂ biodiesel transesterification catalyst by its dissolution in a mesoporous γ -Al₂O₃-matrix. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, n. 1, p. 90–97, 2015.
- AHMED, Mukhtar *et al.* Recent trends in sustainable biodiesel production using heterogeneous nanocatalysts: Function of supports, promoters, synthesis techniques, reaction mechanism, and kinetics and thermodynamic studies. **Energy Conversion and Management**, v. 280, p. 116821, 2023.
- AKHLAGHI, Neda; NAJAFPOUR-DARZI, Ghasem. Manganese ferrite (MnFe₂O₄) Nanoparticles: From synthesis to application-A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 103, p. 292–304, 2021.
- ALA'A, H. *et al.* Integrating life cycle assessment and characterisation techniques: A case study of biodiesel production utilising waste Prunus Armeniaca seeds (PAS) and a novel catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 304, p. 114319, 2022.
- ALI, Rehab M.; ELKATORY, Marwa R.; HAMAD, Hesham A. Highly active and stable magnetically recyclable CuFe₂O₄ as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel. **Fuel**, v. 268, p. 117297, 2020.
- AMIRI, Mahnaz; ESKANDARI, Khalil; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Magnetically retrievable ferrite nanoparticles in the catalysis application. **Advances in colloid and interface science**, v. 271, p. 101982, 2019.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2022>. Acessado em: 25 abril 2023.
- ARAUJO, Rayanne O. *et al.* Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. **Energy Conversion and Management**, v. 228, p. 113636, 2021.
- ATHAR, Moina; ZAIDI, Sadaf. A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104523, 2020.

BAI, Liqun *et al.* Synthesis of MnFe_2O_4 @graphene oxide catalyst for biodiesel production from waste edible oil. **Renewable Energy**, v. 170, p. 426–437, 2021.

BASTOS, Rafael Roberto Cardoso *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.

BASKAR, G.; SELVAKUMARI, I. Aberna Ebenezer; AISWARYA, R. J. B. T. Biodiesel production from castor oil using heterogeneous Ni doped ZnO nanocatalyst. **Bioresource technology**, v. 250, p. 793–798, 2018.

BEHERA, Bunushree *et al.* Algal biodiesel production with engineered biochar as a heterogeneous solid acid catalyst. **Bioresource technology**, v. 310, p. 123392, 2020.

BORGES, D. G. **Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de cálcio suportado em ferritas magnéticas avaliados na reação de transesterificação etílica**. 2015. Tese de doutorado – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

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

BOORAMURTHY, Vijaya Kumar *et al.* Production of biodiesel from tannery waste using a stable and recyclable nano-catalyst: an optimization and kinetic study. **Fuel**, v. 260, p. 116373, 2020.

CALVO-DE LA ROSA, J.; SEGARRA, R. M. Influence of the Synthesis Route in Obtaining the Cubic or Tetragonal Copper Ferrite Phases. **Inorganic Chemistry**, v. 59, n. 13, p. 8775–8788, 2020.

CHERIKKALLINMEL, Sudha Kochiyil *et al.* Sodium aluminate from waste aluminium source as catalyst for the transesterification of Jatropha oil. **RSC Advances**, v. 5, n. 57, p. 46290–46294, 2015.

CHOTCHUANG, Araya *et al.* Production of glycerol carbonate from glycerol over modified sodium-aluminate-doped calcium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 388, p. 351–359, 2022.

CHUA, Song Yuan *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.

CORRÊA, Ana Paula da Luz *et al.* Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC advances**, v. 10, n. 34, p. 20245–20256, 2020.

DA CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael V. *et al.* Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. **Industrial Crops and Products**, v. 89, p. 416–424, 2016.

DA CONCEIÇÃO, Leyvison Rafael 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.

DASTJERDI, O. Dehghani; SHOKROLLAHI, H.; MIRSHKARI, S. A review of synthesis, characterization, and magnetic properties of soft spinel ferrites. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 110797, 2023.

DOS SANTOS, Hiarla Cristina Lima *et al.* Tungsten oxide supported on copper ferrite: a novel magnetic acid heterogeneous catalyst for biodiesel production from low quality feedstock. **RSC advances**, v. 12, n. 53, p. 34614–34626, 2022.

EL ABBOUBI, Mouna; SAN, Sait Eren. Integration of spinel ferrite magnetic nanoparticles into organic solar cells: a review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 294, p. 116512, 2023.

ESMI, Fahimeh; BORUGADDA, Venu Babu; DALAI, Ajay K. Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A Review. **Catalysis Today**, 2022.

EWUNIE, Gebresilassie Asnake *et al.* Factors affecting the potential of *Jatropha curcas* for sustainable biodiesel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, p. 110500, 2021.

FAZAELI, Raziieh; ALIYAN, Hamid. Production of biodiesel through transesterification of soybean oil using ZIF-8@GO doped with sodium and potassium catalyst. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 88, p. 1701–1710, 2015.

FOROUTAN, Rauf *et al.* Application of waste chalk/CoFe₂O₄/K₂CO₃ composite as a reclaimable catalyst for biodiesel generation from sunflower oil. **Chemosphere**, v. 289, p. 133226, 2022.

GAO, Lijing *et al.* Biodiesel production from palm oil over monolithic KF/γ-Al₂O₃/honeycomb ceramic catalyst. **Applied Energy**, v. 146, p. 196–201, 2015.

GARDY, Jabbar, *et al.* A magnetically separable SO₄/Fe-Al-TiO₂ solid acid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, 234: 268–278, 2018.

GONÇALVES, Matheus Arrais, *et al.* Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. **Fuel**, 304: 121463, 2021a.

GONÇALVES, Matheus Arrais *et al.* Biodiesel synthesis from waste cooking oil using heterogeneous acid catalyst: Statistical optimization using linear regression model. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 13, n. 4, p. 043101, 2021b.

GOUDA, Shiva Prasad; DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; ROKHUM, Samuel Lalthazuala. Metal-organic framework as a heterogeneous catalyst for biodiesel production: a review. **Chemical Engineering Journal Advances**, p. 100415, 2022.

GUPTA, D.; RISHI, V.; GUPTA, T. K. Synthesis of MFe_2O_4 (M: Cu, Mn, Co, Ni) magnetic nanoparticles and their efficient catalytic role in nitrophenol reduction. **Materials Research Innovations**, p. 1–6, 2020.

HELMI, Maryam; HEMMATI, Alireza. Synthesis of magnetically solid base catalyst of NaOH/Chitosan- Fe_3O_4 for biodiesel production from waste cooking oil: Optimization, kinetics and thermodynamic studies. **Energy Conversion and Management**, v. 248, p. 114807, 2021.

HOSSAIN, M. D.; HOSSAIN, M. A.; SIKDER, S. S. Hysteresis loop properties of rare earth doped spinel ferrites: A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 170095, 2022.

ISLAM, Muhammad Ghayas Ul *et al.* Biodiesel production from wild olive oil using TPA decorated Cr–Al acid heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 178, p. 540–549, 2022.

ISMAEL, M. Ferrites as solar photocatalytic materials and their activities in solar energy conversion and environmental protection: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 219, p. 110786, 2021.

JAIN, Shashi Kumar; KUMAR, Sunil; CHAUBE, A. Biodiesel promotion policies: A global perspective. In: **Biodiesel Fuels**. CRC Press, 2021. p. 343–353.

JOORASTY, Mahsa; RAHBAR-KELISHAMI, Ahmad; HEMMATI, Alireza. A performance comparison of cyclopentyl methyl ether (CPME) and hexane solvents in oil extraction from sewage sludge for biodiesel production; RSM optimization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 368, p. 120573, 2022.

LIOW, Min Ying *et al.* Towards rapid and sustainable synthesis of biodiesel: A review of effective parameters and scale-up potential of intensification technologies for enzymatic biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2022.

LIU, Kang; WANG, Rui; YU, Meiqing. An efficient, recoverable solid base catalyst of magnetic bamboo charcoal: Preparation, characterization, and performance in biodiesel production. **Renewable energy**, v. 127, p. 531–538, 2018.

KARKAL, Sandesh Suresh *et al.* Production optimization, scale-up, and characterization of biodiesel from marine fishmeal plant oil using *Portunus sanguinolentus* crab shell derived heterogeneous catalyst. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 47, p. 102571, 2023.

KANAKIKODI, Kempanna S. *et al.* Upgrading of lignocellulosic biomass-derived furfural: An efficient approach for the synthesis of bio-fuel intermediates over γ -alumina supported sodium aluminate. **Molecular Catalysis**, v. 510, p. 111716, 2021.

KEFENI, K. K.; MSAGATI, T. A. M.; MAMBA, B. B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. **Materials Science and Engineering: B**, v. 215, p. 37–55, 2017.

KEOGH, J.; DESHMUKH, G.; MANYAR, H. Green synthesis of glycerol carbonate via transesterification of glycerol using mechanochemically prepared sodium aluminate catalysts. **Fuel**, p. 122484, 2021.

KIM, J. H. *et al.* Ferrites: emerging light absorbers for solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 19, p. 9447–9482, 2020.

KRISHNAN, Shamala Gowri; PUA, Fei-ling; ZHANG, Fan. A review of magnetic solid catalyst development for sustainable biodiesel production. **Biomass and Bioenergy**, v. 149, p. 106099, 2021.

KUMAR, Praveen *et al.* Catalytic hydrogenolysis over Cu-based oxide derived from hydrotalcite-like structured materials: Reaction condition optimization and artificial neural network modelling. **Applied Clay Science**, v. 232, p. 106762, 2023.

KUMAR, M. *et al.* Review on magnetic nanoferrites and their composites as alternatives in waste water treatment: synthesis, modifications and applications. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 6, n. 3, p. 491–514, 2020.

MAHDAVI, Vahid; MONAJEMI, Ali. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO–MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2286–2292, 2014.

MALHOTRA, Rashi; ALI, Amjad. 5-Na/ZnO doped mesoporous silica as reusable solid catalyst for biodiesel production via transesterification of virgin cottonseed oil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 606–619, 2019.

MANSIR, Nasar *et al.* Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3645–3655, 2018.

MAO, Ning *et al.* Insights into the micro-structures and reactive behaviors of coal vitrinite and inertinite macerals with CuFe₂O₄ in chemical looping combustion. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, p. 102164, 2022.

MARDHIAH, H. Haziratul *et al.* A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MARES, Erica Karine Lourenço *et al.* Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, v. 299, p. 120887, 2021.

MARINKOVIĆ, Miloš *et al.* The effect of process parameters and catalyst support preparation methods on the catalytic efficiency in transesterification of sunflower oil over heterogeneous KI/Al₂O₃-based catalysts for biodiesel production. **Fuel**, v. 315, p. 123246, 2022.

MASUNGA, N. *et al.* Synthesis of single-phase superparamagnetic copper ferrite nanoparticles using an optimized coprecipitation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 272, p. 115368, 2021.

- MAWLID, Omar A.; ABDELHADY, Hosam H.; EL-DEAB, Mohamed S. Boosted biodiesel production from waste cooking oil using novel SrO/MgFe₂O₄ magnetic nanocatalyst at low temperature: Optimization process. **Energy Conversion and Management**, v. 273, p. 116435, 2022.
- 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.
- MOHAMMED, L. *et al.* Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, v. 30, p. 1–14, 2017.
- MOHIDDIN, Mohd Nurfirdaus Bin *et al.* Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 60–81, 2021.
- MOHEBBI, Saeed; ROSTAMIZADEH, Mohammad; KAHFOROUSHAN, Davood. Effect of molybdenum promoter on performance of high silica MoO₃/B-ZSM-5 nanocatalyst in biodiesel production. **Fuel**, v. 266, p. 117063, 2020.
- MOKHTARY, Masoud. Recent advances in catalysts immobilized on magnetic nanoparticles. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 13, p. 1827–1845, 2016.
- MUKHTAR, Ahmad *et al.* Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, p. 112012, 2022.
- MUTREJA, Vishal; SINGH, Satnam; ALI, Amjad. Sodium aluminate as catalyst for transesterification of waste mutton fat. **Journal of Oleo Science**, v. 61, n. 11, p. 665–669, 2012.
- NAYAB, Rida *et al.* Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials—A review. **Fuel**, v. 328, p. 125254, 2022.
- NAYEBZADEH, Hamed; NADERI, Fereshteh; RAHMANIVAHID, Behgam. Assessment the synthesis conditions of separable magnetic spinel nanocatalyst for green fuel production: Optimization of transesterification reaction conditions using response surface methodology. **Fuel**, v. 271, p. 117595, 2020.
- NAWAZ, Sumra *et al.* Phyllosilicate derived catalysts for efficient conversion of lignocellulosic derived biomass to biodiesel: A review. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126068, 2022.
- NIKOLIĆ, V. N.; VASIĆ, M.; MILIĆ, M. M. Observation of low-and high-temperature CuFe₂O₄ phase at 1100° C: The influence of Fe³⁺ ions on CuFe₂O₄ structural transformation. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 21145–21152, 2018.
- NIKOLIĆ, V. N. Magnetic nanomaterials for electrocatalysis. **Magnetochemistry: Materials and Applications**, v. 66, p. 34, 2020.

- NING, Yilin *et al.* Characterization of dolomite promoted by NaAlO_2 and application as catalyst in transesterification by response surface methodology. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 33, p. 9849–9856, 2019.
- NING, Yilin *et al.* Sono-modified halloysite nanotube with NaAlO_2 as novel heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization via GA_BP neural network. **Renewable Energy**, v. 175, p. 391–404, 2021.
- NISAR, Jan *et al.* Enhanced biodiesel production from Jatropha oil using calcined waste animal bones as catalyst. **Renewable Energy**, v. 101, p. 111–119, 2017.
- NARANG, S. B.; PUBBY, K. Nickel spinel ferrites: A review. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, p. 167163, 2020.
- OKONKWO, C. P. *et al.* Production of biodiesel from the novel non-edible seed of *Chrysobalanus icaco* using natural heterogeneous catalyst: Modeling and prediction using Artificial Neural Network. **Journal of Cleaner Production**, v. 385, p. 135631, 2023.
- OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168–179, 2017.
- PAN, Hu *et al.* Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 237, p. 107421, 2022.
- PATIL, Bajarang B. A review: Influence of divalent, trivalent, rare earth and additives ions on Ni–Cu–Zn ferrites. **Journal of the Indian Chemical Society**, p. 100811, 2022.
- PYDIMALLA, Madhuri *et al.* Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities. **Materials Today: Proceedings**, 2023.
- PUGAZHENDHI, Arivalagan *et al.* Optimization, kinetic and thermodynamic studies on sustainable biodiesel production from waste cooking oil: An Indian perspective. **Fuel**, v. 273, p. 117725, 2020.
- QUAH, R. V. *et al.* An overview of biodiesel production using recyclable biomass and non-biomass derived magnetic catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103219, 2019.
- RABIE, Abdelrahman M. *et al.* Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. **Journal of Molecular Liquids**, v. 279, p. 224–231, 2019.
- RAHMANIVAHID, Behgam *et al.* Fabrication of super basic $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Magnetic Spinel Nanocatalyst toward Biodiesel Production. **Materials Research Bulletin**, p. 112321, 2023.
- RAJINI, R.; FERDINAND, A. Christy. Effects of annealing on the structural, morphological and magnetic properties of CuFe_2O_4 Ferrite Nanoparticles synthesized by chemical precipitation. **Chemical Data Collections**, v. 44, p. 100985, 2023.

RAJPUT, Jaspreet Kaur *et al.* CuFe₂O₄ magnetic heterogeneous nanocatalyst: Low power sonochemical-coprecipitation preparation and applications in synthesis of 4H-chromene-3-carbonitrile scaffolds. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 26, p. 229–240, 2015.

RAMESH, Sreerangappa; DEBECKER, Damien P. Room temperature synthesis of glycerol carbonate catalyzed by spray dried sodium aluminate microspheres. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 102–105, 2017.

RAMESH, Sreerangappa *et al.* Synthesis of carbonate esters by carboxymethylation using NaAlO₂ as a highly active heterogeneous catalyst. **Organic Process Research & Development**, v. 22, n. 12, p. 1846–1851, 2018.

RAMESH, S.; DEVRED, F.; DEBECKER, D. P. NaAlO₂ supported on titanium dioxide as solid base catalyst for the carboxymethylation of allyl alcohol with DMC. **Applied Catalysis A: General**, v. 581, p. 31–36, 2019.

RAMESH, S.; DEVRED, F.; DEBECKER, D. P. NaAlO₂-Promoted Mesoporous Catalysts for Room temperature Knoevenagel Condensation Reaction. **ChemistrySelect**, v. 5, n. 1, p. 300–305, 2020.

RANA, G. *et al.* Recent advances on Nickel Nano-ferrite: A review on processing techniques, properties and diverse applications. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 175, p. 182–208, 2021.

REZANIA, S. *et al.* Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. **Energy Conversion and Management**, v. 201, p. 112155, 2019.

RIZWANUL FATTAH, I. M. *et al.* State of the art of catalysts for biodiesel production. **Frontiers in Energy Research**, v. 8, p. 101, 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. Characterization and utilization of heterogeneous catalyst from waste rice-straw for biodiesel conversion. **Fuel**, v. 287, p. 119543, 2021.

SALAHHELDEEN, M. *et al.* Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production. **Catalysts**, v. 11, n. 9, p. 1121, 2021.

SALIM, Salima M. *et al.* Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for the production of biodiesel by transesterification: Kinetic and thermodynamic studies. **Fuel**, v. 321, p. 124135, 2022.

SALINAS, Daniela; PECCHI, Gina; FIERRO, J. L. G. K₂O supported on sol-gel CeO₂-Al₂O₃ and La₂O₃-Al₂O₃ catalysts for the transesterification reaction of canola oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 503–510, 2016.

SELIMA, S. S.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. A. Comparative studies on the impact of synthesis methods on structural, optical, magnetic and catalytic properties of CuFe_2O_4 . **Ceramics International**, v. 45, n. 5, p. 6535–6540, 2019.

SHARIFIANJAZI, F. *et al.* Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: a review. **Ceramics International**, 2020.

SHARMA, Shaily; JAKHAR, Prakash; SHARMA, Himanshu. CuFe_2O_4 nanomaterials: Current discoveries in synthesis, catalytic efficiency in coupling reactions, and their environmental applications. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 70, n. 2, p. 107–127, 2023.

SOUFI, Amal *et al.* Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants—A review. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100145, 2021.

SOUFI, Amal *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of tartrazine using CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized by sol-gel combustion. **Applied Surface Science Advances**, v. 9, p. 100251, 2022.

SOUSA, W. J. *et al.* Saturation magnetization as a function of temperature in Zn doped YIG nanoparticles. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 138, p. 115054, 2022.

SUN, Guo *et al.* K_2CO_3 -loaded hydrotalcite: a promising heterogeneous solid base catalyst for biolubricant base oil production from waste cooking oils. **Applied catalysis b: environmental**, v. 209, p. 118–127, 2017.

TAMJIDI, Sajad; MOGHADAS, Bahareh Kamyab; ESMAEILI, Hossein. Ultrasound-assisted biodiesel generation from waste edible oil using $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{GO}$ as a superior and reclaimable nanocatalyst: Optimization of two-step transesterification by RSM. **Fuel**, v. 327, p. 125170, 2022.

TAMORADI, Taibeh *et al.* MgO doped magnetic graphene derivative as a competent heterogeneous catalyst producing biofuels via transesterification: Process optimization through Response Surface Methodology (RSM). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106009, 2021.

TEO, Siow Hwa *et al.* Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles. **Journal of cleaner production**, v. 208, p. 816–826, 2019.

THAKUR, Preeti *et al.* A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications. **Ceramics international**, v. 46, n. 10, p. 15740–15763, 2020.

TOLANI, S. C.; GOLHAR, A. R.; REWATKAR, K. G. A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing LLC, 2019.

TORKZABAN, Sama *et al.* A novel robust CaO/ZnFe₂O₄ hollow magnetic microspheres heterogenous catalyst for synthesis biodiesel from waste frying sunflower oil. **Renewable Energy**, v. 200, p. 996–1007, 2022.

TOPARE, N. S. *et al.* A short review on approach for biodiesel production: Feedstock's, properties, process parameters and environmental sustainability. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

WAN, Tao *et al.* Application of sodium aluminate as a heterogeneous base catalyst for biodiesel production from soybean oil. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 2, p. 1089–1092, 2009.

WANG, Yuhua *et al.* Effect of matrix saturation magnetization on particle capture in high gradient magnetic separation. **Minerals Engineering**, v. 139, p. 105866, 2019.

WOODFORD, Julia J. *et al.* Identifying the active phase in Cs-promoted MgO nanocatalysts for triglyceride transesterification. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 1, p. 73–80, 2014.

XIE, Wenlei; LI, Jiangbo. Magnetic solid catalysts for sustainable and cleaner biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 171, p. 113017, 2023.

XIE, Yanfei *et al.* CaO-MgFe₂O₄@K₂CO₃ as a novel and retrievable nanocatalyst for two-step transesterification of used frying oils to biodiesel. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 172, p. 195–210, 2023.

XIE, X. *et al.* Spinel structured MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 131160, 2022.

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. Senthil; KARISHMA, S. Bio-derived catalysts for production of biodiesel: A review on feedstock, oil extraction methodologies, reactors and lifecycle assessment of biodiesel. **Fuel**, v. 316, p. 123379, 2022.

YANG, Jian *et al.* Microwave-assisted one-step production of biodiesel from waste cooking oil by magnetic bifunctional SrO–ZnO/MOF catalyst. **Journal of Cleaner Production**, v. 395, p. 136182, 2023.

YUSUFF, Adeyinka Sikiru; GBADAMOSI, Afeez Olayinka; ATRAY, Neeraj. Development of a zeolite supported CaO derived from chicken eggshell as active base catalyst for used cooking oil biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 197, p. 1151–1162, 2022.

ZHANG, Heng *et al.* Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109296, 2019.

ZHANG, Yujiao *et al.* Catalytic performance of NaAlO₂/γ-Al₂O₃ as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimization using response surface methodology. **Energy conversion and management**, v. 203, p. 112263, 2020.

ZHAO, Kun *et al.* Hydrogen-rich syngas production from chemical looping gasification of lignite by using NiFe₂O₄ and CuFe₂O₄ as oxygen carriers. **Fuel**, v. 303, p. 121269, 2021.