

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MÉTODO NÃO CONVENCIONAL:  
CATALISADORES HETEROGÊNEOS COM PROPRIEDADES  
MAGNÉTICAS**

**EURIPEDES GARCIA SILVEIRA JUNIOR**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE**

**DARCY RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**JUNHO – 2017**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MÉTODO NÃO CONVENCIONAL:  
CATALISADORES HETEROGÊNEOS COM PROPRIEDADES  
MAGNÉTICAS**

**EURIPEDES GARCIA SILVEIRA JUNIOR**

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais

Orientador: Prof. Victor Haber Perez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ  
JUNHO – 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

63/2017

Silveira Júnior, Euripedes Garcia

Produção de biodiesel por método não convencional : catalisadores heterogêneos com propriedades magnéticas / Euripedes Garcia Silveira Júnior. – Campos dos Goytacazes, 2017.

viii, 175 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas. Campos dos Goytacazes, 2017.

Orientador: Victor Haber Perez.

Área de concentração: Ciências naturais.

Bibliografia: f. 109-125.

1. ÓLEO DE GIRASSOL 2. CATALISADORES HETEROGÊNEOS  
3. PARTÍCULAS MAGNÉTICAS 4. CATALISADORES  
MONOLÍTICOS 5. BODIESEL I. Universidade Estadual do Norte  
Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.  
Laboratório de Ciências Químicas II. Título

CDD 665.5384

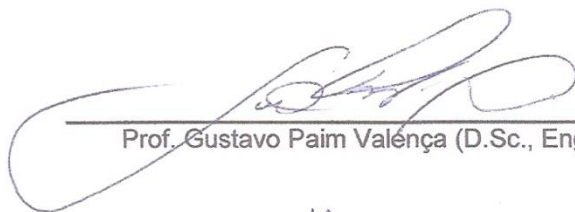
PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MÉTODO NÃO  
CONVENCIONAL: CATALISADORES HETEROGÊNEOS COM  
PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

**EURIPEDES GARCIA SILVEIRA JUNIOR**

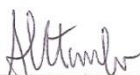
Tese apresentada ao Centro de Ciência e  
Tecnologia da Universidade Estadual do  
Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como  
parte das exigências para obtenção do  
título de Doutorado em Ciências Naturais

Aprovada em 19 de junho de 2017

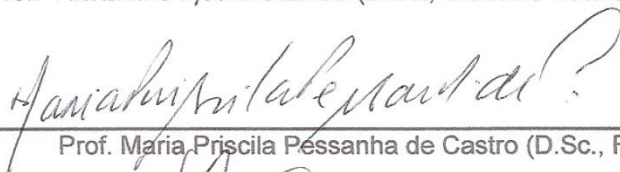
Comissão Examinadora



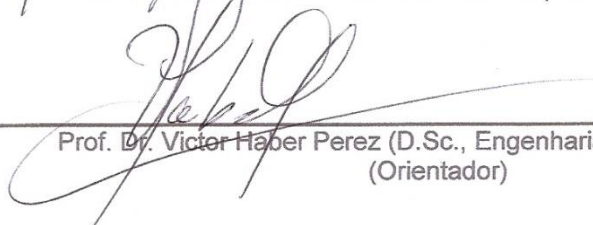
Prof. Gustavo Paim Valença (D.Sc., Engenharia Química) – UNICAMP



Prof. Alexandre Moura Stumbo (D.Sc., Ciências Naturais Aplicada) – UENF



Prof. Maria Priscila Pessanha de Castro (D.Sc., Física) – UENF



Prof. Dr. Victor Haber Perez (D.Sc., Engenharia Química) – UENF  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais e ao Setor de Engenharia de Processos, pela oportunidade de realização deste curso;

Ao CNPq pela concessão da bolsa e pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa;

Muito obrigado ao meu orientador Professor Victor Haber Perez pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho. Obrigado pela atenção e contribuição para o meu crescimento acadêmico e pessoal;

Aos Professores Maria Priscila e Marcelo Stel do Laboratório de Ciências Físicas (LCFis-CCT), por fazer parte do nosso grupo e estarem todo esse tempo presentes, nos ajudando e instruindo;

Ao Professor Pedro Ávila Garcia por abrir as portas do laboratório de Espectroscopia y Catálisis Industrial do Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP) Madrid- Espanha, e permitir que parte dos experimentos pudesse ser realizados em sua dependência.

À Inés Reyero da Universidad Publica de Navarra (UPNA) - Espanha, por sua dedicação e paciência em transmitir parte do seu conhecimento em preparo dos catalisadores e síntese de biodiesel;

Agradeço aos meus colegas da Planta Piloto do Setor de Engenharia de Processos do LTA/CCTA pela boa convivência e momentos juntos.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	ii
<b>SUMÁRIO</b> .....	iii
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Revisão bibliográfica</b> .....	4
<b>2.1. Biodiesel</b> .....	4
<b>2.2. Matérias primas</b> .....	6
2.2.1 Óleo de girassol .....	7
<b>2.3 Processo convencional para produção de biodiesel</b> .....	7
2.3.1 Desvantagens observadas no processo convencional .....	9
<b>2.4. Catalisadores heterogêneos</b> .....	10
<b>2.5. Catalisadores heterogêneos básicos</b> .....	11
<b>2.6. Precursores de potássio suportados em alumina e sepiolita</b> .....	13
<b>2.7. Catalisadores monolíticos</b> .....	14
<b>2.8. Catalisadores com propriedades magnéticas</b> .....	18
<b>2.9. Reatores não convencionais para produção de biodiesel</b> .....	20
<b>2.10. Reatores de leito estabilizado magneticamente</b> .....	24
<b>3. Conclusões da Pesquisa Bibliográfica</b> .....	27
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	29
<b>4.1 Materiais</b> .....	29
<b>4.2 Métodos experimentais</b> .....	30
4.2.1 Preparo dos suportes e catalisadores .....	30
4.2.2 Síntese de partículas magnéticas .....	35
<b>4.3 Métodos analíticos</b> .....	35
4.3.1 Análise termogravimétrica e análise térmico diferencial (TGA-DTG) .....	35
4.3.2 Medidas de resistência mecânica através de dinamometria .....	35
4.3.3 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) .....	36
4.3.4 Difração de raios X .....	36
4.3.5 Medidas de magnetização através de magnetômetro vibracional (VSM) .....	36
4.3.6 Determinação de Propriedades texturais (MÉTODO B.E.T) .....	37
4.3.7 Quimissorção de CO <sub>2</sub> por Dessorção Térmica Programada (TPD-CO <sub>2</sub> ) .....	37

<b>4.4. Produção de biodiesel</b> .....	37
4.4.1 Produção de biodiesel por método não convencional.....	37
4.4.2 Monitoramento da formação de biodiesel por cromatografia gasosa (CG) .....	38
<b>5. Resultados e discussão</b> .....	39
<b>5.1. Preparo dos suportes catalíticos e catalisadores</b> .....	39
5.1.1 Obtenção de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
5.1.2 Sepiolita como suporte .....	39
5.1.3 Preparo dos catalisadores .....	39
<b>5.2. Análise termogravimétrica</b> .....	42
<b>5.3. Medidas de resistência mecânica (Dinamometria)</b> .....	48
5.3.1. Catalisadores preparados por impregnação .....	48
5.3.2 Catalisadores mássicos (cilindros sólidos e ocos).....	48
<b>5.4. Análise morfológica das partículas magnéticas e catalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	51
<b>5.5. Difração de raios X (DRX)</b> .....	60
<b>5.6. Medidas de magnetização através de magnetômetro vibracional</b> .....	65
<b>5.7. Adsorção de nitrogênio (MÉTODO B.E.T.)</b> .....	72
<b>5.8. Quimissorção de CO<sub>2</sub> por Dessorção Térmica Programada (TPD-CO<sub>2</sub>)</b> .....	82
<b>5.9. Produção de biodiesel</b> .....	88
<b>6. Conclusões</b> .....	107
<b>7. Sugestões para trabalhos futuros</b> .....	108
<b>8. Referências Bibliográficas</b> .....	109
<b>Apêndice A</b> .....	126
<b>Apêndice B</b> .....	133
<b>Apêndice C</b> .....	136
<b>Apêndice D</b> .....	141
<b>Apêndice E</b> .....	143

## RESUMO

SILVEIRA-JUNIOR, E.G., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, abril de 2017. Produção de biodiesel por método não convencional: catalisadores heterogêneos com propriedades magnéticas. Orientador: Prof. Victor Haber Perez.

Este trabalho teve por objetivo estudar a produção de biodiesel pela rota etílica usando óleo de girassol e catalisadores heterogêneos básicos com propriedades magnéticas. Neste contexto, diferentes sistemas catalíticos foram preparados por extrusão obtendo-se sistemas com geometrias e estruturas diferentes, isto é, cilindros sólidos, cilindros ocos e monolitos (honeycomb). Como suportes foram empregados alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e sepiolita, enquanto que, carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) foi usado como fase ativa. Em todos os casos, partículas com propriedades magnéticas foram incorporadas nos catalisadores visando aplicações futuras na produção de biodiesel por método não convencional em reatores assistidos por campo eletromagnético. Desta forma, foram sintetizados cinco tipos diferentes de partículas magnéticas: a) magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); b) ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ); c) ferrita de neodímio ( $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ); d) ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ); e) ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Entretanto, comparativamente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentaram as melhores propriedades magnéticas alcançando magnetização de saturação da ordem de 60,24 e 49,82 emu/g, respectivamente, segundo análises por VSM. Além disso, suportes e catalisadores foram caracterizados por: MEV, TGA, Dinamometria, RXD, BET e TPD- $\text{CO}_2$ , para avaliar suas propriedades mecânicas, estruturais e texturais. Embora haja a necessidade de estudos futuros para melhorar a resistência mecânica e propriedades texturais desses catalisadores, os testes catalíticos mostraram que os catalisadores preparados nesse estudo tiveram uma performance catalítica satisfatória. Os experimentos de produção de biodiesel etílico e/ou metílico foram conduzidos em reator volumétrico de vidro, sob



agitação (600 rpm) e temperatura controladas (78 °C), variando a razão molar óleo: álcool (1:6; 1:9; 1:12), usando 5% de catalisador, durante 4 horas de reação. As reações foram realizadas pela rota etílica e metílica para fins comparativos. Em geral, os melhores resultados obtidos para sistemas sem propriedades magnéticas foram quando 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita foram usados como catalisadores em meio reacional contendo com razão molar entre óleo: álcool (1:12), pois o rendimento e a produtividade de formação de biodiesel etílico foram superiores a 99% e 0,5 g/g h, respectivamente. A incorporação de partículas magnéticas nos derivados catalíticos resultou em uma redução do rendimento de formação de biodiesel etílico. No entanto, essas reações não foram conduzidas em reatores assistidos por campos magnéticos onde espera-se que elas possam contribuir para uma redução das limitações difusionais de calor e massa e ao mesmo tempo facilite a estratégia de reuso do catalisador. Desta forma, os resultados obtidos são preliminares e mais estudos devem ser realizados para avaliar a performance destes catalisadores e sua implementação em escala industrial, visando contribuir com a cadeia produtiva de biodiesel.

## ABSTRACT

SILVEIRA-JUNIOR, E.G., State University of Northern of Rio de Janeiro (UENF), April 2017. Biodiesel production by non-conventional method: Heterogeneous catalysts with magnetic properties. Advisor: Prof. Victor Haber Perez.

The objective of this work was to study the biodiesel production by the ethanolic route using sunflower oil and basic heterogeneous catalysts with magnetic properties. Different catalysts were prepared by extrusion resulting in systems with different shapes and structures, namely, solid cylinders, hollow cylinders and honeycomb monoliths. Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and sepiolite were used as supports, while potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) was the active phase. In all cases, particles with magnetic properties were incorporated in the catalysts for further applications in the production of biodiesel by unconventional methods in reactors assisted by electromagnetic field. Five different types of magnetic particles were synthesized: a) magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); b) cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); c) neodymium ferrite (NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); d) nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); E) manganese ferrite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). The highest magnetic properties were observed to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reaching saturation magnetization at 60.24 and 49.82 emu / g, respectively. Supports and catalysts were characterized by MEV, TGA, Dynamometry, RXD, BET and TPD-CO<sub>2</sub>, to evaluate their mechanical, structural and textural properties. Although there is a need for studies to improve the mechanical and textural properties of these catalysts, reaction tests showed that the prepared catalysts had a satisfactory catalytic performance. The experiments for ethanolic and/or methylic biodiesel production were carried out in a volumetric glass reactor under controlled agitation (600 rpm) and temperature (78°C), varying the oil: alcohol molar ratio (1:6, 1:9, 1:12), using 5% catalyst, for 4 hours of reaction. Reactions were also carried out by the ethylic and methyl route for comparative purposes. The best results were obtained when 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

/65%Sepiolite were used as catalysts in the reactional medium containing (1:12) oil: alcohol molar ratio. Yield and productivity of ethanolic biodiesel was greater than 99% and 0.5 g/g h, respectively. The incorporation of magnetic particles into the catalytic derivatives resulted in a reduction in the yield of biodiesel formation. However, these reactions were not conducted in the reactor assisted by magnetic fields, where it can be expected a reduction the heat and mass transfer limitations and at the same time facilitate a strategy for reuse of these catalysts. Thus, the attained results are preliminary and more studies must be carried out to evaluate the performance of these catalysts and their application at the industrial scale seeking to improve the biodiesel production chain.

## 1. Introdução

Atualmente o mundo vem enfrentando um problema que teve origem por volta de 1850 com o início da era industrial, e a principal causa destes problemas é a utilização de combustíveis de origem fóssil (carvão, petróleo e gás). Ao serem queimados, emitem gases poluentes na atmosfera, aumentando desta forma os níveis de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e conseqüentemente contribuindo para o efeito estufa. Esses níveis vêm aumentando cada vez mais, em 2010 foi constatado que os níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera estavam em torno de 390 ppm, o que representa 39% a mais comparado aos níveis pré-industriais (IPCC, 2011). Contudo, de acordo com “The National Oceanic and Atmospheric Administration (USA)” o nível de CO<sub>2</sub> medido no “Atmospheric Observatory of Mauna Loa” no Hawaii foi de 405,1 ppm ([www.scientificamerican.com](http://www.scientificamerican.com)). Para mitigar esses gases, e estabelecer níveis aceitáveis na atmosfera, uma das propostas é o uso de combustíveis renováveis, o que faz com que bioetanol (Tavva et al., 2016), biobutanol (Su et al., 2015), biodiesel (Perez et al., 2014), biogás (Budzianowski, 2016) e combustível à base de hidrogênio (El Nagggar et al., 2015) sejam possíveis alternativas. Dentre essas, o biodiesel, que é o foco deste trabalho, resulta muito atrativo porque pode ser utilizado em motores diesel sem a necessidade de modifica-los, e, além do mais, pode ser produzido por diferentes rotas tanto químicas quanto bioquímicas.

No Brasil, a preocupação em relação à poluição ambiental e o aquecimento global fez fortalecer a busca por soluções alternativas aos combustíveis derivados do petróleo. Dessa maneira, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em 2004. Com isso o Brasil tem se tornado um país de destaque neste segmento, alcançando uma produção em torno de 3.800.000 m<sup>3</sup>

em 2016, e com a adoção de 8% de biodiesel misturado ao diesel (B8), a estimativa é que essa produção aumente 14.51 % em 2017 (ANP, 2017).

A produção de biodiesel no Brasil é uma história de superação em comparação com a produção de etanol, uma vez que o etanol tem uma tecnologia consolidada em relação ao biodiesel, que ainda é incipiente (Sallet e Alvim 2011). Os métodos para a produção de biodiesel são bem conhecidos (Basha et al., 2009) sendo a transesterificação química com álcool metílico ou etílico, em alguns casos por uma ou duas etapas de reação e usando catalisadores homogêneos (básicos e/ou ácidos), adotada como a rota convencional para sua produção uma escala industrial.

Em geral, a produção industrial de biodiesel pode ser considerada como um simples processo, eficiente e com altas taxas de conversão. No entanto, em larga escala este processo apresenta desafios tecnológicos que influenciam seu custo e ao mesmo tempo geram um impacto ambiental indesejável (Han et al., 2016). Basicamente, o catalisador não pode ser reaproveitado após a reação de transesterificação, uma vez que se solubiliza no álcool reagente, e com isso etapas de lavagem são necessárias para remover resíduos do catalisador do biodiesel, encarecendo ainda mais o processo. Além disso, a água residual deve ser tratada antes de ser devolvida ao meio ambiente (Galadima & Muraza, 2014). Neste contexto, os catalisadores heterogêneos são interessantes e com muitas vantagens em relação aos catalisadores convencionais, por serem recicláveis (reutilizáveis), produz menor quantidade de água residual durante o processo e a separação do biodiesel e glicerina é muito mais fácil (Lee & Saka, 2010).

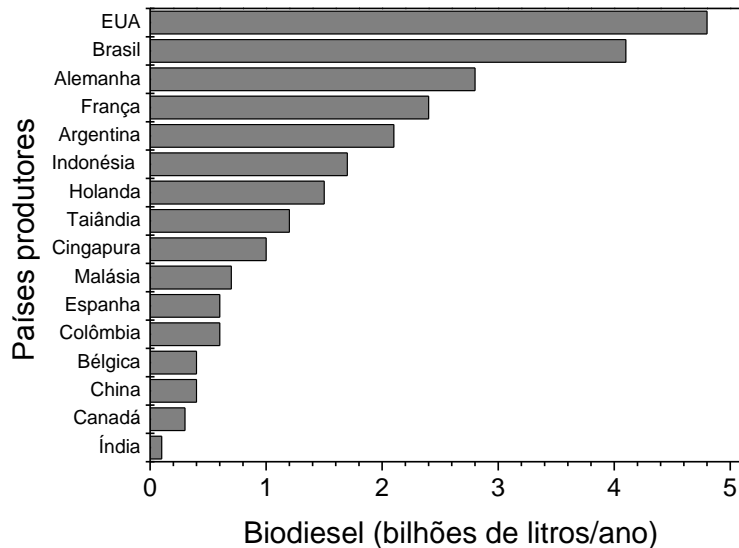
Diante disso, o presente trabalho teve por objetivo estudar a produção de biodiesel pela rota etílica usando óleo de girassol e catalisadores heterogêneos de caráter básico e com propriedades magnéticas. Assim sendo, o trabalho apresenta resultados de derivados catalíticos conformados com geometrias e estruturas diferentes, isto é, cilindros sólidos, cilindros ocos e monolitos (honeycomb) com propriedades magnéticas, visando aplicações em reatores assistidos por campo eletromagnético, uma tecnologia que vem sendo aprimorada no setor de Engenharia de Processos-Planta Piloto do Laboratório de Tecnologia de Alimentos do Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias (CCTA) da UENF.

De forma geral, a estrutura do trabalho compreende uma revisão bibliográfica abrangendo generalidades da produção de biodiesel com ênfase na catálise heterogênea, alguns aspectos de catalisadores básicos e catalisadores com propriedades magnéticas e algumas aplicações em reatores não convencionais. Após a descrição dos materiais e métodos utilizados, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização físico-química dos suportes e catalisadores, bem como aqueles relativos aos testes de avaliação da produção de biodiesel. A última parte deste documento são as conclusões, a bibliografia e lista de 5 apêndices com informações complementares sobre as análises físico-químicas desenvolvidas.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Biodiesel

O Biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir de fontes renováveis (óleo vegetal ou gordura animal). É similar ao diesel do petróleo, o que permite seu uso sem que haja a necessidade de modificações nos motores dos veículos (BiodieselBr, 2007; Demirbas, 2009). Geograficamente, a produção de biodiesel é bastante diversa, sendo espalhada entre um grupo de países (Figura 1), no qual o Brasil se classifica em segundo lugar com uma produção bastante significativa (REN21, 2016).

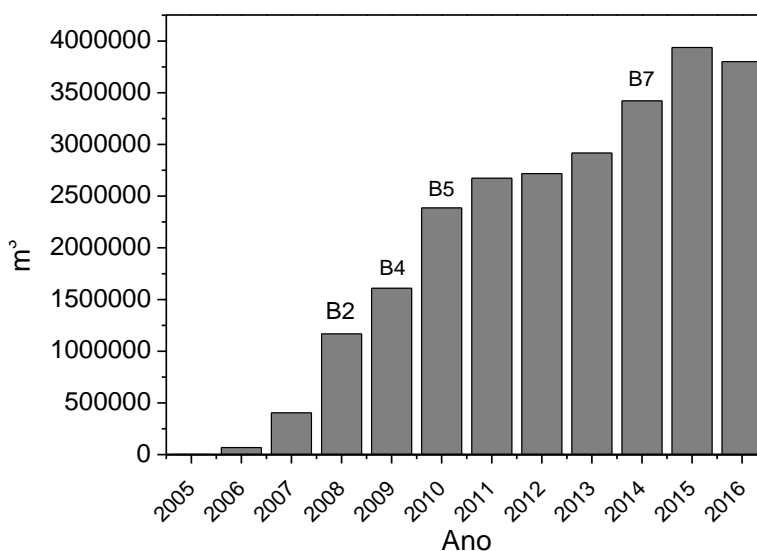


**Figura 1.** Ranking mundial para a produção de biodiesel em 2015 (REN21, 2016).

O Brasil iniciou sua produção de biodiesel em 2002, quando lançou o Programa de incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), que teve como objetivo, desenvolver fontes de energias alternativas e

renováveis, levando em consideração as características e o potencial de cada região (MME, 2017). Posteriormente em 2004, foi criado o PNPB (Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel), que regulamentou a produção e a distribuição de biodiesel, produzido a partir de diversas fontes de matérias-primas, desde que fosse de forma sustentável, visando o desenvolvimento regional e socioeconômico, o que motivou pequenos agricultores a cultivar plantas oleaginosas para esta finalidade.

Como pode ser visto na Figura 2, a produção de biodiesel vem crescendo ao longo dos anos e isso pode ser justificado pelo uso obrigatório de porcentagens de biodiesel ao diesel. Em 2005, a produção nacional de biodiesel inicial foi de 736 m<sup>3</sup>, após a regulamentação e o uso de blends biodiesel (2%): diesel (98%), a produção subiu para 1.167.128 m<sup>3</sup> e desde então vem crescendo a cada ano, uma vez que a porcentagem de biodiesel misturado ao diesel vem sendo aumentada (B2, B4, B5 e B7) e novas plantas produtoras são autorizadas a produzir e comercializar biodiesel. Com isso, em 2016 a produção nacional foi em torno de 3.800.000 m<sup>3</sup> e com estimativa de aumento de 14,51 % em 2017 após a adoção de 8% de biodiesel misturado ao diesel (B8) (ANP, 2017).



**Figura 2.** Produção nacional de biodiesel nos períodos de 2005 a 2016, com base em dados da ANP (2017).



## 2.2. Matérias primas

O Brasil é um país tropical com um grande território, recursos hídricos importantes, chuvas regulares, alta biodiversidade e tecnologias agrícolas bem desenvolvidas graças aos investimentos na cadeia de produção (Sthel et al., 2014), o que faz com que seja um país privilegiado, pois diversas matérias primas oleaginosas são produzidas e podem ser utilizadas na produção de biodiesel, dos quais algumas podem ser incluídas aqui: coco (Cubides-Roman et al., 2017), amendoim (Silveira-Junior et al., 2016), babaçu (Da Rós et al., 2014), macaúba (Ciconini et al., 2013), jatropha (Contran et al., 2013), crambe (Wazilewski et al., 2013), palma (Masarof et al., 2015), canola (Baroi e Dalai, 2015), dentre outras que tornaram-se atraentes devido ao seu alto teor de óleo ou em alguns casos porque não são óleos comestíveis. Industrialmente, o perfil nacional também está bem estabelecido, tendo como matéria prima principal a soja e a gordura bovina (Tabela 1).

**Tabela 1.** Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel distribuídas geograficamente no Brasil em janeiro de 2017, ANP (2017).

Matérias-primas	Regiões do Brasil				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de Soja	--	35,01 %	83,00 %	31,81 %	70,63 %
Gordura Bovina	27,53%	25,83 %	6,35 %	55,63 %	16,90 %
Óleo de Algodão	--	12,49 %	1,80 %	--	--
Outras fontes	72,47 %	19,87 %	8,71 %	0,98 %	6,83 %
Óleo de fritura	--	--	0,05 %	8,74 %	0,17 %
Gordura suína	--	--	0,05 %	2,41 %	3,25 %
Gordura de frango	--	--	0,04 %	0,14 %	0,64 %
Óleo de palma	--	6,79 %	--	0,29 %	--
Óleo de colza	--	--	--	--	1,57 %

### 2.2.1 Óleo de girassol

O girassol (*Helianthus annuus*) é uma oleaginosa que não está entre as principais oleaginosas cultivadas no país. No entanto, ocupa uma área de plantio expressiva com uma produtividade média em torno de 1.500 kg/ha (EMBRAPA, 2017). Estima-se que a produção de sementes de girassol para as safras 2017/2018 no mundo seja de 46,1 milhões de toneladas, podendo ser considerado um recorde quando comparado aos anos anteriores (USDA, 2017).

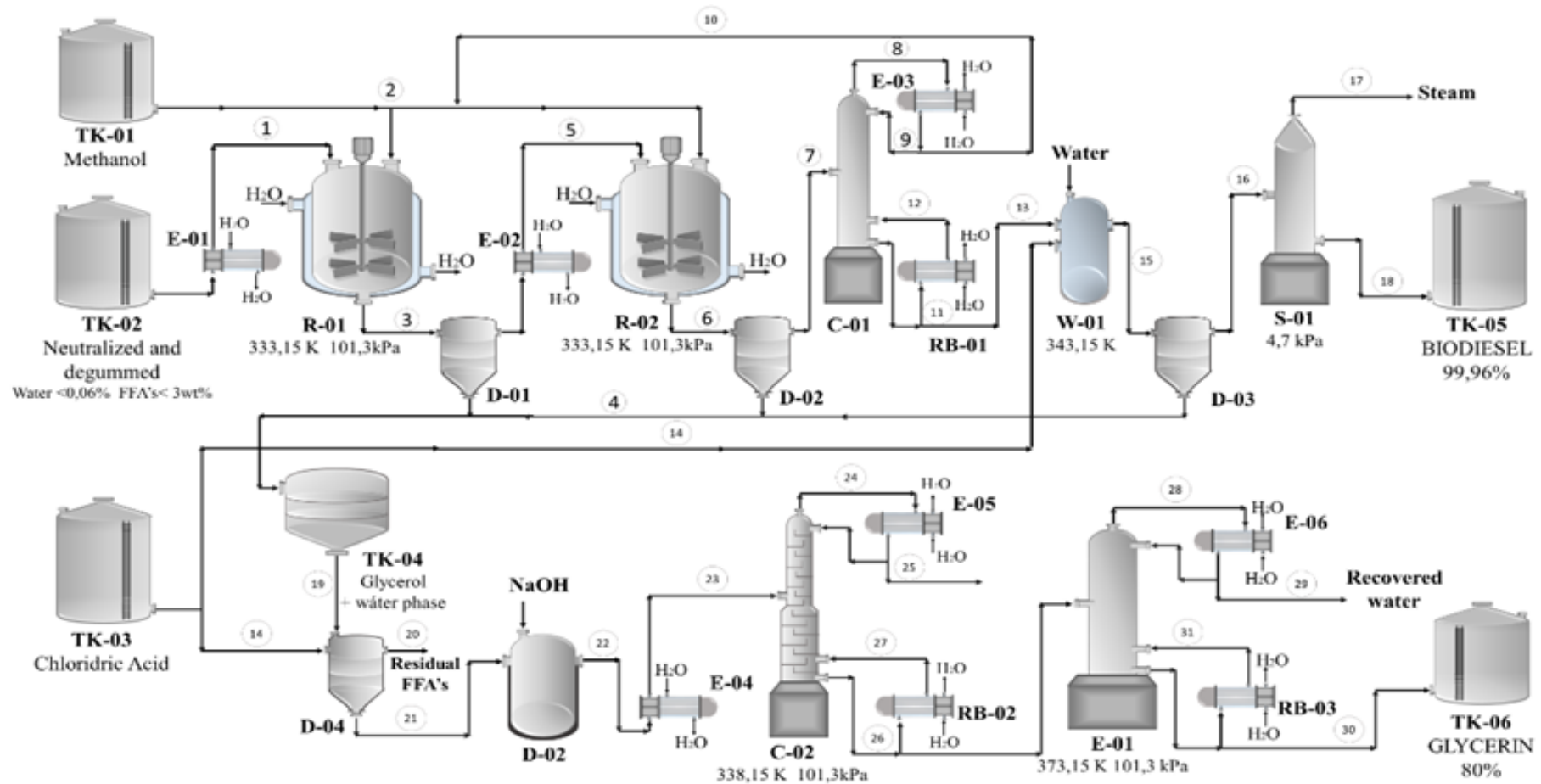
Para a produção de biodiesel, o girassol pode ser considerado uma alternativa interessante, pois contém um teor de óleo em torno de 40 - 47% (MAPA, 2010), superando a soja que possui de 18 a 20%, e que é a principal matéria prima utilizada atualmente para a produção de biodiesel. Além do mais, sua composição de ácidos graxos (Tabela 2) é semelhante ao da soja, uma composição química que permite um biodiesel com baixo índice de acidez e qualidade.

**Tabela 2.** Composição de ácidos graxos do óleo de girassol (Knothe et al., 2005).

Ácidos graxos	Valores de referência (%)
Palmítico C16:0	3,5-7,6
Estearico C18:0	1,3-6,5
Oleico C18:1	14-43
Linoleico C18:2	44-74

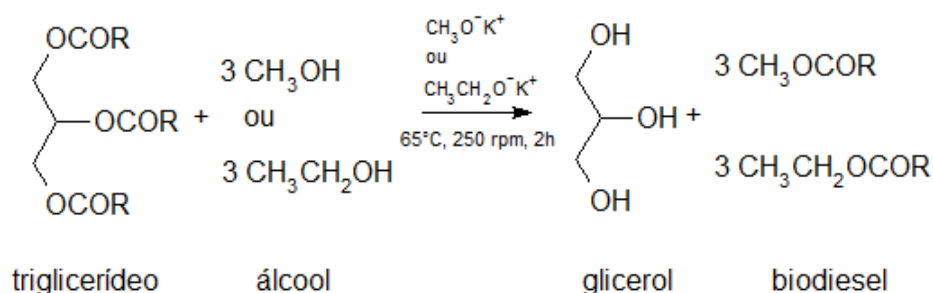
### 2.3 Processo convencional para produção de biodiesel

Industrialmente, a produção de biodiesel é um processo relativamente simples, que pode ser conduzido sob pressão atmosférica normal, com temperaturas relativamente moderadas (50 e 60 °C) e com tempo de reação médio de 2 horas (Meher et al. 2006; Knothe, 2005). A Figura 3 ilustra um processo industrial convencional de produção de biodiesel. Este processo normalmente utiliza catalisadores homogêneos básicos (NaOH e/ou KOH) ou catalisadores ácidos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) e metanol como álcool reagente.



**Figura 3.** Diagrama de fluxo de um processo convencional para produção de biodiesel. Equipamentos: (C01-02) Coluna de destilação, (D01-04) Decantador, (E01) Evaporador, (E1-6/ RB01-03) Bomba, (R01/02) Reator, (TK01-06) Tanque, (W01) Tanque de Água. Correntes de processo (1-30).

Esse processo tem como rota química principal a transesterificação (Figura 4). Basicamente, neste mecanismo um mol de triglicerídeo reage com três mols de álcoois (metanol e/ou etanol) na presença do catalisador, formando ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa e glicerina como produto. No entanto, na prática industrial é utilizado álcool em excesso para deslocar o equilíbrio químico e promover a formação do produto. (Perez et al., 2014).



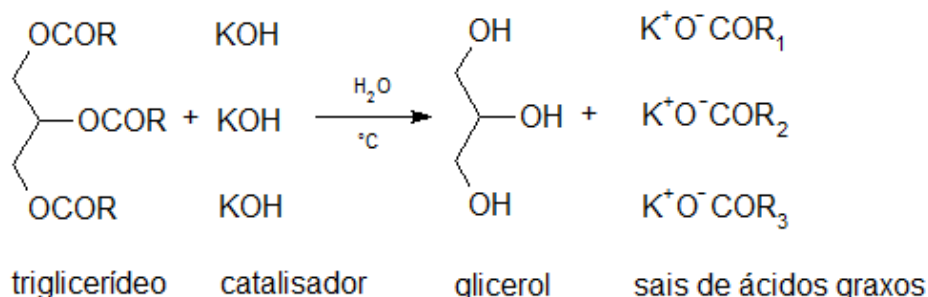
**Figura 4.** Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos através de catálise homogênea.

### 2.3.1 Desvantagens observadas no processo convencional

Embora o processo convencional apresente uma elevada conversão do óleo em biodiesel em condições moderadas e curto tempo de reação, não é vantajoso do ponto de vista industrial, pois não é possível o reuso do catalisador após a reação de transesterificação, uma vez que o catalisador é dissolvido no álcool reagente e eliminado no processo de lavagem do biodiesel. Com isso, é necessário a lavagem do biodiesel, o que encarece ainda mais a produção, pois neste caso, para neutralizar o catalisador será necessário o uso de ácidos, o que gera outro problema, pois a água residual deve ser tratada antes de ser devolvida ao meio ambiente (Perez et al., 2014).

Alguns óleos quando extraídos apresentam alto teor de umidade e acidez, sendo necessária uma etapa de pré-processamento antes de iniciar a reação de transesterificação, pois se o teor de água presente no óleo for elevado, além do alto teor ácidos graxos livres, durante a reação de transesterificação, poderá ocorrer uma reação de saponificação (Figura 5). Diminuindo assim o rendimento

da reação e conseqüentemente uma baixa conversão do óleo em biodiesel, além de dificultar a separação da glicerina formada (Perez et al., 2014).



**Figura 5.** Mecanismo da reação de saponificação de um triglicerídeo, ocorrido na catálise homogênea.

Outro problema no processo convencional de produção de biodiesel é a utilização do metanol, um produto tóxico e oriundo de fonte fóssil (gás natural). Além disso, o Brasil não possui auto-suficiência na produção de metanol (Brunschwig et al. 2012). Desta forma, a rota com etanol pode ser entendida como um potencial na produção de biodiesel, e, se tratando de etanol, o Brasil possui tecnologias bem desenvolvidas nesse segmento. Então, produzir biodiesel pela rota etílica reforça ainda mais o conceito de sustentabilidade. (Perez et al., 2014).

#### 2.4. Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos têm recebido especial atenção por serem fáceis de preparar, com baixo custo de obtenção e são reutilizáveis após seu uso na reação de transesterificação. Além do mais, suas propriedades físico-químicas permitem que eles sejam facilmente modificados, o que favorece produzir biodiesel por meio de matérias primas que contenham alto teor de ácidos graxos livres, acidez e água. Dentro deste contexto, diversos estudos vêm sendo realizados no desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, com intuito de minimizar as dificuldades resultantes do processo convencional (Islam et al., 2013; Semwal et al., 2011).

## 2.5. Catalisadores heterogêneos básicos

Inúmeros estudos têm sido reportados na literatura acerca de catalisadores heterogêneos básicos utilizados na produção de biodiesel. Normalmente estes catalisadores são utilizados na reação em forma de pó, formando uma terceira fase em conjunto com o óleo e álcool, o que leva a limitações de difusão que diminuem a velocidade da reação (Semwal et al., 2011), resultando em longo tempo de reação para alcançar alta conversão, como pode ser visto nos estudos relatados na Tabela 3. Uma solução encontrada para resolver este problema, é o uso de co-solvente, contudo, quando aplicado em larga escala, deve ser analisado devido os custos na produção (Levenspiel, 1999).

Um aspecto importante que deve ser observado diz respeito ao tamanho das partículas destes sistemas catalíticos. Normalmente são sintetizados na forma de partículas muito pequenas ou mesmo na forma de pó muito fino, e isto pode resultar na formação de aglomerados, dada as características físico-químicas do meio reacional (óleo: álcool), comprometendo assim o desempenho desses catalisadores (Perez et al., 2014).

Além dos problemas mencionados acima, a lixiviação das fases ativas do catalisador pode ser também um problema encontrado nesses sistemas heterogêneos. Podendo ser atribuída esta responsabilidade ao álcool reagente (Dias et al., 2012). Granados et al. (2009), ao utilizarem óxido de cálcio como catalisador para produzir biodiesel metílico, observaram que durante a reação, espécies ativas ( $\text{Ca}^{2+}$ ) do catalisador foram lixiviadas, sugerindo que isto tenha ocorrido pela dissociação do  $\text{CaO}$  em metanol. Essas espécies ativas ( $\text{Ca}^{2+}$ ) reagiram com o glicerol formado durante a reação, resultando em digliceróide de cálcio, e também parte dessas espécies lixiviadas reagiram com os ácidos graxos livres presentes na reação, provocando a desativação do catalisador. Neste sentido, a diminuição da atividade catalítica pode ser atribuída a vários fatores como, por exemplo, a perda do catalisador por lixiviação, por incrustação e desativação dos sítios ativos (Kulkarni et al., 2006; Alcañiz-Monge et al., 2013). Ainda há poucos estudos sobre a desativação, regeneração, tempo de meia vida ou a extensão da eficácia na reutilização dos catalisadores na produção de biodiesel (Anwar & Garforth, 2016).

**Tabela 3.** Catalisadores heterogêneos básicos utilizados na produção de biodiesel

<b>Catalisadores</b>	<b>Condições de reação</b>						<b>Referências</b>
	<b>Óleo: álcool</b>	<b>Catalisador (wt. %)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>Rendimento (%)</b>	
K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Canola: metanol (1: 12)	2	70	3	--	91,9	Wu et al., 2017
Palha gaseificada	Colza: metanol (1: 12)	20	200	8	--	95	Wang et al., 2017
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Soja: metanol (1:24)	6	65	2		98,5	Dai et al., 2017
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Soja: metanol (1:12)	1	65	3	600	98,8	Dai et al., 2016
Mg/La (9:1)	Soja com 10wt. %	4	130 - 200	4	500	81	Santoro et al.,
Al/La (9:1)	(ácido oleico): metanol (1: 45)					79	2016
CaO-CeO <sub>2</sub>	Palma: metanol (1: 12)	5	65	4	--	95	Wong et al., 2015
CaO	Palma: metanol (1:9)	7	65	3	800	97,2	Shan et al., 2015
Ca/Zr	Colza: metanol (1: 72)	8	120	6	800	92,6	Liu et al., 2015
CaO-MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Algodão: metanol (1: 8; 1: 24)	12,5 – 4,4	95	3	750	97,62	Mahdavi & Monajemi, 2014
Ba /TS-CaO	Óleo residual: metanol (1: 6)	1	65	3	900	>98	Boro et al., 2014
Ba-La-O	Colza: metanol (1: 9)	5 cm <sup>3</sup>	200-228	10	-	100	Ivanova et al.,
Ba-Al-O						81	2012
CaO-MgO	Pinhão manso: metanol (1: 25)	3	120	3	--	90	Taufiq-Yap et al., 2011
CaO	Soja e óleo residual: metanol (1: 12)	14 mmol	-	2	--	99	Kouzu et al., 2008
SrO	Soja: metanol (1: 12)	3	65	0,5	1000	95	Liu et al., 2007

## 2.6. Precursores de potássio suportados em alumina e sepiolita

Como pode ser visto na Tabela 4, diferentes tipos de precursores de potássio (KI, KF, KNO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foram utilizados como fase ativa em catalisadores preparados por impregnação em diversos tipos de suportes, tais como: palygorskita (Shan et al., 2016), cinzas obtidas de carvão industrial (Liu et al., 2011), sepiolita (Degirmenbasi et al., 2014), bentonita (Boz et al., 2013), alumina/Sílica (Lukic et al., 2009), ZrO<sub>2</sub> (Zhang et al., 2014), hidroxiapatita (Chen et al., 2015) e hidrotalcitas (Sun et al., 2014). Assim como nos demais catalisadores básicos mencionados anteriormente, é possível ver nos exemplos mostrados na Tabela 4 que, embora esses catalisadores apresentem conversão acima de 90 % em quase todos os casos, o tempo de reação foi relativamente alto, chegando a até 8 horas de reação (Boz et al., 2009) e elevada massa de catalisador em quase todos os casos citados.

A alumina é um suporte bastante utilizado para o preparo de catalisadores. Sua ação por si só não apresenta atividade catalítica, no entanto, quando um precursor básico é impregnado em sua superfície e ativado com a calcinação, pode se tornar um bom catalisador (Lukic et al., 2009). Mesmo não sendo ativa cataliticamente, a alumina pode afetar fortemente a atividade do catalisador, o que certamente acontece pela sua propriedade ácida (Noiroj et al., 2009).

Em alguns estudos, materiais argilosos tais como a bentonita (Boz et al., 2013) e a sepiolita (Degirmenbasi et al., 2014) são utilizados como suportes para catalisadores com intuito de produzir biodiesel. Estas argilas são abundantes, baratas e têm elevada área específica (em torno de 300 m<sup>2</sup>/g). Essas argilas fazem parte do grupo dos filossilicatos e possuem uma estrutura formada por camadas. A sepiolita é constituída por um conjunto de partículas semelhantes a agulhas separadas por canais paralelos com dimensões típicas que podem chegar a 12 Å, formando uma extensa rede capilar, porosa e com baixa densidade (Degirmenbasi et al., 2014). Os usos industriais da sepiolita estão relacionados às propriedades sorptivas, coloidais, reológicas e catalíticas, o que fazem com tenha uma ampla aplicação industrial (Suárez & García-Romero, 2012). Segundo Degirmenbasi et al. (2014), apesar de a sepiolita exibir alta área



específica, não foi seriamente considerada como suporte para catalisadores utilizados em reações de transesterificação. Os autores avaliaram a atividade catalítica de  $K_2CO_3$  impregnados em sepiolita, obtendo 98,5 % de conversão do óleo em biodiesel, com um catalisador que continha 50% em peso de  $K_2CO_3$ . O catalisador desenvolvido foi bastante eficiente em sua atividade catalítica, teve baixa lixiviação e manteve o mesmo desempenho durante 5 ciclos de reação.

Como mencionado anteriormente, os catalisadores apresentados nessa seção foram preparados em pó, e também apresentam problemas tais como aglomeração do catalisador com o meio reacional e lixiviação. Martín-Alonso et al. (2007) estudaram o potencial catalítico de  $K/\gamma-Al_2O_3$  na metanólise do óleo de girassol. Embora o catalisador tenha mostrado excelente atividade catalítica na primeira reação (99% de conversão), testes de reutilização mostraram que a conversão foi de 33% na segunda reação, sugerindo que isso tenha ocorrido porque grande parte das espécies de potássio foram lixiviadas na primeira reação, agindo como componente homogêneo durante a reação de transesterificação.

## 2.7. Catalisadores monolíticos

Os primeiros estudos com esses catalisadores datam da década de 70, e a grande motivação se dá no fato de esses catalisadores serem estruturados em forma de uma colmeia de abelha (honeycomb), denominados monolitos (estruturas unitárias atravessadas longitudinalmente por canais paralelos) (Blanco et al., 1997). Esses catalisadores são vantajosos em alguns aspectos, tais como a baixa perda de carga, alta superfície geométrica, fluxo uniforme, baixa dispersão axial, baixa difusão interna e baixo fluxo calórico axial (Irlandoust and Andersson, 1988). A forma dos canais dentro dos monolitos (quadrada, triangular ou circular) pode influenciar os fenômenos de transporte de matéria e calor, além da perda de carga, afetando desta maneira a conversão obtida (Day et al., 1997). Dependendo da distribuição das fases no monolito, se diferenciam os catalisadores em três aspectos:

1. **Catalisadores mássicos:** Neste caso, os sais precursores da fase ativa são mesclados no suporte em uma etapa antes da extrusão.

**Tabela 4.** Catalisadores heterogêneos preparados com sais de potássio (K) como fase ativa

Catalisador	Propriedades texturais		Parâmetros de reação			Referências
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Óleo: álcool	Catalisador (wt.%), temperatura, tempo de reação, agitação.	Biodiesel (%)	
*K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /palygorskita	8,8	0,028	Palma: metanol (1:12)	5 wt.% de catalisador, 65 °C, 3,5h de reação, 800 rpm.	97	Shan et al., 2016
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KI	277	0,63	Palma: metanol (1:14)	4wt.% (g de cat/g de óleo), 60 °C, 4h de reação.	98	Islam et al., 2015
K/hidroxiapatita (Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH))	14,10	--	Palma: metanol (1:9)	8 wt.% de catalisador, 65 °C, 1,5h de reação, 800 rpm.	96,4	Chen et al., 2015
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Girassol: etanol (1:15)	2,4,6 e 8 wt.% de catalisador, 8 horas de reação.	60	da Silva et al., 2015
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /AlCa/hidrotalcitas	--	--	Soja: metanol (1:13)	2 wt.% de catalisador, 65 °C, 2h de reação, 1000 rpm.	95,1	Sun et al., 2014
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> suportado em lignina Kraft	41	0,02	Colza: metanol (1:15)	3 wt.% de catalisador com temperatura de 65 °C em 2h de reação.	97,6	Li et al., 2013
KI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53,5	0,01	Óleo de farelo de arroz: metanol (1:15)	5 wt.% de catalisador, 8h de reação, sistema com refluxo e temperatura (autor não especifica a temperatura)	95,2	Evangelista et al., 2012
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Cinzas (obtidas de carvão industrial)	5,615	**15,899	Triglicerídeos: metanol (1:12)	17,4 wt.% de catalisador, 338 K (64,85 °C) e 1 hora de reação.	99,5	Liu et al., 2011
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al-O-Si	54	0,118	Girassol: metanol (1:15)	2 wt.% de catalisador, 120 °C em 2 horas de reação com 10 bar de pressão em autoclave.	93	Lukic et al., 2009
KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	132	0,47	Girassol: metanol (1:4)	75 °C, A reação foi realizada em até 2 horas em autoclave de aço inoxidável, sob micro-ondas ou irradiação ultrassônica, com 1200 rpm.	96	Verziu et al., 2009
KF/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8 ±0,5	--	Canola: Metanol (1:15)	3 wt% de catalisador, temperatura de 338 K, 8 h de reação, agitação com 600 rpm.	97,7	Boz et al., 2009

Tabela 4. Continuação

Catalisadores	Propriedades Texturais		Parâmetros de reação			Ref.
	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	(Óleo: álcool)	Wt.% catalisador, temperatura, tempo de reação, agitação.	Biodiesel (%)	
K <sub>2</sub> O/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Colza: metanol (1: 12)	3 wt.% de catalisador, a temperatura de reação foi de 70 °C em 3 horas de reação.	94	Han and Guan, 2009
KOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80,98	--	Canola: metanol (1: 12); (1: 6)	3 wt.% de catalisador, temperatura de reação em 333 K em 9 horas de reação.	89,40	Ilgen and Akin, 2009
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89,12	--			76,56	
KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,68	--	Palma: metanol (1: 15)	3 wt.% de catalisador, em 2 horas de reação com temperature de 60 °C e agitação de 300 rpm.	91,07	Noiroj et al., 2009
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Palmiste: metanol (1: 65)	10 wt.% de catalisador em temperatura de 60 °C em 3h de reação.	94,7	Benjapornkulaphong et al., 2009
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Pinhão manso: metanol (1: 12)	6 wt.% de catalisador com temperature de 70 °C em 6 horas de reação e agitação de 600 rpm.	84	Vyas et al., 2009
K/KOH/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104,7	0,272	Colza: metanol (1:9)	4 wt.% de catalisador em 1 h de reação a 60 ° C sob agitação.	84,52	Ma et al., 2008
K/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Girassol: metanol (9g: 8,2g =1: 25)	500 mg de catalisador, sob pressão atmosférica por 1 hora em sistema composto por três tubos com condensador e um funil de gotejamento e agitação de 1000 rpm.	99	Alonso et al., 2007
KI/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Soja: metanol (1: 15)	2,5 wt.% de catalisador com temperatura de refluxo do metanol em 8 horas de reação.	96	Xie and Li, 2006
KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	Soja: metanol (1: 15)	6,5 wt.% de catalisador com temperatura de refluxo do metanol em 7 horas de reação.	87	Xie et al., 2006

**2. Catalisadores impregnados:** Os sais precursores da fase ativa são depositados sobre o suporte já extrudado e tratado termicamente.

**3. Catalisadores com recobrimento:** Uma vez preparado o monolito cerâmico, o monolito é recoberto com uma fina camada de um material selecionado como suporte e em seguida são depositados os sais precursores da fase ativa.

Como mostrado na Tabela 5, existe a possibilidade de se preparar catalisadores monolíticos com distintos compostos. Por exemplo, Gao et al. (2015) sintetizaram um catalisador monolítico básico, em que  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  foi depositada sobre um suporte cerâmico (honeycomb) e fluoreto de potássio (KF) foi impregnado como fase, resultando assim em um catalisador com alta estabilidade térmica e resistência mecânica. Xu et al. (2015) depositaram Ca–Mg–Al hidrotalcitas como um segundo suporte em um monolito cerâmico do tipo honeycomb e impregnaram fluoreto de potássio (KF) como componente ativo, resultando em um catalisador com elevada atividade catalítica. Reyero et al. (2013) relataram o desempenho catalítico de monolitos metálicos (Fecralloy®) revestidos por Mg-Al/hidrotalcitas na síntese de biodiesel do óleo de girassol. Para o preparo dos catalisadores, os monolitos metálicos foram revestidos por hidrotalcitas Mg/Al através de uma solução a base de metanol e sepiolita como ligante. Embora a sepiolita tenha proporcionado uma boa aderência da fase ativa ao suporte, sua presença na estrutura do catalisador neutralizou a ação das partículas de hidrotalcitas, diminuindo assim a atividade catalítica.

A aderência da fase ativa ao suporte ainda é um problema, pois normalmente esses catalisadores são preparados por impregnação. Nesse sentido, há ainda desafios a serem enfrentados para que os catalisadores monolíticos tenham sucessos na produção de biodiesel e um desses desafios, é resolver esse problema (Reyero et al., 2016). Azman et al. (2014) utilizaram a técnica de revestimento em pasta para revestir monolitos de cordierita com óxido de cálcio (CaO), e utilizaram uma pseudo-boehmita como agente ligante e solução de washcoat. Essa técnica de revestimento é vantajosa pois faz com que o catalisador funcione mais eficientemente, uma vez que a distância de difusão em direção à área espacial ativa é menor. Embora a conversão de óleo em biodiesel tenha sido apenas de 73,17 % ao cabo da

reação, testes de aderência da fase ativa no suporte foram realizados e foi visto que 99,2 % do material catalítico permaneceram ligados na estrutura monolítica.

## 2.8. Catalisadores com propriedades magnéticas

Catalisadores com propriedades magnéticas estão sendo estudados como uma nova alternativa ao processo de remoção do catalisador do meio reacional ao cabo da reação, pois como demonstra a literatura, a vantagem destes sistemas é a separação do catalisador do meio reacional aplicando apenas um campo magnético externo ao término da reação (Ren et al., 2011). Esses catalisadores se diferenciam dos demais por conter um núcleo magnético, o que faz com que as propriedades magnéticas destes sistemas sejam levadas em consideração, além do mais é possível preparar catalisadores básicos, ácidos e/ou bifuncionais.

Alguns estudos podem ser mencionados aqui, por exemplo, Dantas et al. (2013) sintetizaram um catalisador básico, em que  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  foram dopadas com 0,1 e 0,4 mols de Cu pelo método de síntese por reação de combustão. Os autores testaram sua atividade catalítica no óleo de soja em um reator de aço inoxidável pressurizado, onde a reação ocorreu em 2 horas, com temperatura de 160 °C, razão molar entre óleo e metanol de 1: 20 e 4 wt.% de catalisador, desta forma, a conversão alcançada foi de 50,25 % e 42,71 % respectivamente. Catalisadores ácidos e básicos foram desenvolvidos por Alves et al. (2014), utilizando óxidos mistos de ferro/cádmio e ferro/estanho para hidrólise, esterificação e transesterificação do óleo de soja e metanol. Após 3 horas de reação, o catalisador foi facilmente removido do meio reacional por um ímã de neodímio, e pela caracterização do biodiesel formado foi visto que 90 % de conversão em biodiesel foi alcançada quando um sistema reacional com temperatura de 200 °C e 13,6 bar de pressão para reação de hidrólise e 18,6 bar para reação de transesterificação foram utilizados.

**Tabela 5.** Estudos envolvendo catalisadores monolíticos utilizados na produção de biodiesel

<b>Catalisador</b>		<b>Parâmetros de reação</b>					<b>Rend. (%)</b>	<b>Ref.</b>
<b>Tipo</b>	<b>Reator</b>	<b>Óleo: álcool razão molar</b>	<b>Cat. (wt. %)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>rpm</b>		
Sílica modificada com carbono sulfonado (SBA-15- RFC)	--	Girassol: etanol (2.75 mL: 3.3 mL)	0,25g	90	8	--	85	Björk et al., 2017
Monolitos Fecralloy®/ Ca/Ce em pasta		Girassol: metanol (1: 12)	2	60	6	200	70	Reyero et al., 2016
Carvões porosos monolíticos (PC200S-SO <sub>3</sub> H)	--	Girassol: etanol (1: 20)	10	90	10	--	90	Tamborini et al., 2016
Carvão monolítico revestido com solução de sacarose (65wt.%)	--	Ácido palmítico destilado: metanol (1: 15)	2,5	80	5	--	95,5	Hosseini et al., 2015
KF / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /honeycomb cerâmico	Leito fixo	Palma: metanol (1: 18)	5	140	--	--	96	Gao, et al., 2015
KF/Ca–Mg–Al hidrotalcita/honeycomb cerâmico	Membrana de leito fixo	Soja: metanol (1: 24)	1,5g	67	3	--	91,7	Xu et al., 2015
CaO estruturado (monolítico)	--	Óleo vegetal: metanol (1: 20)	4	65	5	900	73,17	Azman et al., 2014
Catalisador nanoestruturado à base de carbono (CNTs), funcionalizado em aço inoxidável	Coluna de destilação catalítica	Soja: metanol (--)	--	95	135 - 95	--	98	Zhang et al., 2014
Mg–Al hidrotalcita/ (Fecralloy®) monolito metálico	Reator monolítico	Girassol: metanol (1: 48)	2	60	10	--	62-77	Reyero et al., 2013

Wu et al. (2014) sintetizaram  $S_2O_8^{2-}/ZrO_2-TiO_2-Fe_3O_4$ , um catalisador ácido, e avaliaram seu desempenho catalítico no processo de extração reativa *in situ* de sementes de algodão com acetato de metila para a produção de biodiesel. Obteve-se um rendimento de 98,5% em biodiesel, sob as seguintes condições: temperatura de reação de 50 °C, 21,3 wt. % de catalisador e 10,8 h de reação. Alhassan et al. (2015) sintetizaram  $Fe_2O_3-MnO-SO_4^{2-}/ZrO_2$ , um catalisador bifuncional, e avaliaram seu desempenho catalítico na conversão do óleo de cozinha residual. Em condições em que a razão molar entre óleo: álcool foi de 1:25 e 4 wt. % de catalisador, com temperatura de 200 °C e sistema sob agitação em 600 rpm, os autores obtiveram um rendimento em 95,6 % de biodiesel.

Outros estudos podem ser vistos na Tabela 6, com a utilização de catalisadores com propriedades magnéticas. Há uma escassez de informação a respeito de aplicações destes catalisadores. Nesta tabela, pode ser observado que uma parcela de estudos apenas menciona a remoção do catalisador do meio reacional por centrifugação, filtração ou separação magnética utilizando imã. Ao cabo da reação, por exemplo, Kesic et al. (2016) utilizaram o método de filtração para remover o catalisador do meio reacional, Alhassan et al. (2015) removeram o catalisador do meio reacional através de centrifugação. Xue et al. 2014 também utilizaram a centrifugação para remover o catalisador do meio reacional, Wu et al., (2014) não deixam claro em seu estudo como removem o catalisador após a reação. Esses catalisadores apresentam uma grande potencialidade se combinados com sistemas em que reatores assistidos com campo eletromagnético fossem utilizados, o que poderia minimizar ainda mais custos de produção, sendo também mais eficientes em sistema de produção contínua.

## **2.9. Reatores não convencionais para produção de biodiesel**

Dentre as tecnologias que empregam o uso de reatores que modificam o processo convencional de produção de biodiesel (Tabela 7), destacam-se as que são emergentes e parecem ser rentáveis e amigáveis com o meio ambiente, quando comparadas com as tradicionais utilizadas até o momento. Em alguns casos, essas tecnologias podem ser adaptadas ao processo convencional sem a necessidade de grandes modificações no processo.

**Tabela 6.** Estudos envolvendo catalisadores com propriedades magnéticas utilizados na produção de biodiesel.

<b>Catalisadores</b>	<b>Magnetização (emu/g)</b>	<b>Parâmetros de reação</b>						<b>Ref.</b>
		<b>Razão molar (Óleo: álcool)</b>	<b>Cat. (wt.%)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Agitação (rpm)</b>	<b>Rend. (%)</b>	
CaTiO <sub>3</sub> ; CaMnO <sub>3</sub> ; CaZrO <sub>3</sub> ; Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	--	Girassol: metanol (1:10)	2	165	2	500	>90	Kesić et al., (2016)
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @CaO	39.3	Soja: metanol (1:12)	1	70	3	--	98.3	Liu et al. (2016)
MMCS-SO <sub>3</sub> H por sulfonação de $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	Ácido oleico: metanol (1:30)	5	100	6	-	95	Chang et al. (2016)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	48.6	Soja: metanol (1:7) Pinhão manso: metanol (1:7)	7	55	1.20	400	97.9 93.2	Zhang et al. (2015)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	--	Óleo residual: metanol (1:20)	3	180	4	600	96.5	Alhassan et al., (2015)
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	31.44- 0.217	Soja: metanol (1:15) Pinhão manso: metanol (1:15)	4	100	0.5	200	85.4 78.2	Xue et al. (2014)
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	21	Algodão: acetato de metila (1:13.8) - (1:15)	21.3	50	10.8	-	98.5	Wu et al. (2014)
CaO/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; CaO/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; CaO/MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	45	Soja: metanol (1:15)	1	70	5	--	87.4	Zhang et al., (2014)
Ca/Al/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6.34	Colza: metanol (1:15)	6	65	3	270	98.71	Tang et al., (2012)
KF/CaO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	--	Colza: metanol (1:12)	1 g	65	3	-	95	Hu et al., (2011)
CaO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<1	Pinhão manso: metanol (1:15)	2	70	1.20	--	99	Liu et al., (2010)

Cat. (wt%) = massa de catalisador; Temp. (°C) = Temperatura de reação; Rend. (%) = Rendimento em biodiesel obtido.



Como exemplo, podemos citar o ultrassom (Batistella et al., 2012), uma tecnologia que substitui o agitador mecânico por um equipamento de ultrassom, e também os processos que realizam a síntese de biodiesel em duas etapas, uma alternativa que consiste na catálise básica seguida pela ácida. Esse tipo de processo reduz a concentração de catalisadores e o tempo de reação na primeira etapa, além de evitar o arrefecimento do sistema entre os passos de reação, um problema causado pelo catalisador ácido (Guzatto et al., 2011).

O uso de reatores como, por exemplo, o de leito fixo heterogêneo, é bem conhecido em processos industriais. Neste tipo de reator, normalmente os catalisadores utilizados são extrudados em pellets e permanecem fixos no reator e o fluido é escoado através destes catalisadores. Com isso, por transferência de massa do fluido para a superfície do catalisador e a adsorção dos reagentes nos locais ativos, é que ocorre a reação. Utilizar catalisadores em formato de pó nestes reatores não é uma boa opção, pois poderia resultar no transporte do catalisador juntamente com o fluido, tapando assim a saída tubular, além de resultar na perda de massa catalítica (Suarez and da Silva, 2012). Essa tecnologia ainda é limitada pela pesquisa e otimização de um catalisador heterogêneo (Perez et al., 2014). Um processo também interessante é o reator assistido por micro-ondas, que se torna atraente por não destruir as propriedades do catalisador, acelerar a reação catalítica, permitindo desta maneira uma conversão mais rápida do óleo em biodiesel, uma vez que neste sistema, todo o volume da reação é aquecido uniformemente, além de exigirem baixa demanda de energia (Da Rós et al., 2013).

Uma variável importante na reação de transesterificação é a mistura do óleo com o álcool. Quanto melhor for a eficiência da mistura, melhor será a reação (Meher et al., 2006), pois, o efeito de mistura é mais significativo em baixa velocidade de reação (Chen et al., 2010). Neste sentido, os reatores de ultra cisalhamento são interessantes, pois utilizam misturadores de alta velocidade com múltiplos estágios, uma tecnologia que emprega um conjunto de rotores e estatores que convertem a energia mecânica em alta velocidade, tensão de cisalhamento e frequências de cisalhamento elevadas, ajudando o processo de transesterificação a ocorrer mais rápida e reduzindo assim o tempo de reação (Da Silva et al., 2011).

**Tabela 7.** Alguns estudos com reatores não convencionais para a produção de biodiesel.

<b>Catalisador</b>	<b>Tipo de reator; parâmetros no reator</b>	<b>Parâmetros de reação</b>					<b>Rend. (%)</b>	<b>Ref.</b>
		<b>Óleo: álcool razão molar</b>	<b>Cat. (wt.%)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Fluxo do fluido (mL/min)</b>		
Cu <sub>2</sub> O	Reator de leito fixo assistido com ultrassom	*Matéria prima mista de cinco óleo: metanol (1:10,6)	7,25	62,5	0,56	--	92,5	Malani et al., 2017
Novozym ®435	Reator de leito fluidizado com remoção simultânea de glicerol	Óleo babaçu: etanol (1: 12)	12	50	8	1,31	**98,1	Fidalgo et al., 2016
<i>Pseudomonas fluorescens</i> imobilizadas em epóxi-polissiloxano e álcool polivinílico	Micro-ondas; irradiação de 8-15 W	Óleo de palma: etanol (1:8)	20	43	12	--	***97,56	Da Rós et al., 2013
Lipases comerciais imobilizadas	Banho de água ultrassônico; com irradiação de 100 W	Óleo de soja: etanol (1:3)	5	60	4	--	90	Batistella et al., 2012
NaOH	Reator de ultra cisalhamento	Óleo de soja: etanol (1: 6)	1,35	78	0,2	****	99,26	Da Silva et al., 2011
KOH e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Transesterificação em duas etapas: catálise básica e ácida	Óleo de soja e linhaça: metanol (1:10)	0,38	65	1,5	--	98	Guzatto et al., 2011

\*Matérias prima: óleo de semente de algodão, rícino, óleo de pinhão manso, óleo de semente de borracha e óleo residual de fritura.

\*\*produtividade de 9,9 mol<sub>éster</sub>/g<sub>cat</sub>/min.

\*\*\*produtividade de 64,2 mg de ésteres etílicos g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

\*\*\*\* Sistema agitado em 7900 rpm.

Reatores de coluna de destilação reativa combinam o processo de reação com separação dos produtos obtidos, essa tecnologia é interessante pois reduz investimentos e custos operacionais (Cardona & Sánchez, 2007). É um processo complexo, porque é influenciado por vários parâmetros, tais como: tamanho e localização da zona de reação, relação de refluxo, retenção, pressão, temperatura e bandejas de alimentação de reagentes, entre outros (Da Silva et al., 2012; Da Silva et al., 2012; Gomez-Castro et al., 2010; Dussan et al., 2010).

### **2.10. Reatores de leito estabilizado magneticamente**

Os reatores de leito estabilizado magneticamente combinam suas vantagens com as que são apresentadas pelos reatores convencionais existentes, podendo ser adaptados ao processo convencional sem grandes modificações (Perez et al., 2014). Geralmente, um reator de leito estabilizado magneticamente consiste em um sistema em que partículas magnéticas são submetidas à ação de um campo magnético espacialmente uniforme e invariante no tempo, direcionado axialmente e/ou transversalmente com um fluxo de fluidização (Baoning et al., 2013). Neste sistema, as forças magnéticas são bastante diferentes em toda coluna do reator, o campo magnético é uniforme, porém com uma força magnética interpartículas gerada pela indução do campo magnético local. Neste caso, a força do campo magnético varia ao longo da coluna de fluidização mudando de baixo para cima, provocando forças magnéticas entre as partículas (Pinto-Espinosa, 2002).

Essa tecnologia é vantajosa, pois ajuda a evitar alguns problemas tais como limitações de transferência de massa e calor e ainda mais importante, não há requisitos especiais para a força, tamanho, forma e atividade do catalisador, (Baoning et al., 2013). Possibilita a operação em velocidades de fluido aumentadas e até mesmo operação em contracorrente e além do mais, melhora o desempenho catalítico uma vez que não provoca danos à estrutura dos catalisadores e também facilita a separação do catalisador do meio reacional (Cubides-Roman et al., 2017; Webb et al., 1996; Terranova and Burns, 1991).

Até o presente momento, existem poucos estudos que empregam esta tecnologia na produção de biodiesel, alguns estudos podem ser vistos na Tabela

8. Nota-se que todos os estudos encontrados reportam o uso de enzimas como catalisador, possivelmente pelo fato de essas enzimas serem facilmente imobilizadas em um núcleo magnético e, além do mais, exigem temperaturas de reação relativamente baixas, abaixo de 60°C. Em contrapartida, o longo tempo de reação é uma desvantagem nesse processo.

**Tabela 8.** Estudos que empregam o uso reatores assistidos com campo eletromagnético, aplicados na produção de biodiesel.

<b>Catalisadores</b>	<b>Magnetização (emu/g)</b>	<b>Tipo de reator; campo aplicado</b>	<b>Parâmetros de reação</b>					<b>Rend. (%)</b>	<b>Ref.</b>
			<b>Óleo: álcool razão molar</b>	<b>Cat. (wt.%)</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Fluxo dos reagentes (mL/min)</b>		
<i>Pseudomonas fluorescens</i> imobilizada em quitosana com propriedades magnéticas	10	Biorreator assistido com campo eletromagnético; 9,7 mT	Óleo de coco: etanol (1:11,25)	1	30-60	12	10,2	12	Cubides-Roman et al., 2017
<i>Pseudomonas mendocina</i> imobilizadas em microesferas magnéticas	39,1	Reator de leito magneticamente fluidizado; 136,63 Oe	Óleo residual de fritura: metanol (1: 3,74)	20,21	35	48	16,97	91,8	Chen et al., 2017
<i>Candida rugosa</i> imobilizada em nanopartículas magnéticas	47,75	Reator de leito fluidizado e estabilizado magneticamente; 8mT	Óleo de rícino: metanol (1:5)	2g (13%)	40	24	15	96,9	Hajar and Vahabzadeh, 2016
<i>Rhizopus oryzae</i> imobilizada em microesferas de quitosana com partículas magnéticas	38,1	Reator de leito fluidizado e estabilizado magneticamente; 225 Oe	Óleo de soja: metanol (1:4)	2	35	72	20	91,3	Zhou et al., 2014

Cat. (wt%) = massa de catalisador; Temp. (°C)= Temperatura de reação; Rend. (%)= Rendimento em biodiesel obtido.

### 3. Conclusões da Pesquisa Bibliográfica

- Devido aos problemas apresentados pelos catalisadores homogêneos básicos e ácidos, os catalisadores heterogêneos têm recebido especial atenção por serem fáceis de preparar, com baixo custo de obtenção e são reutilizáveis. Além do mais, suas propriedades físico-químicas permitem fácil modificação, o que favorece o uso de matérias primas com alto teor de ácidos graxos livres, acidez e água.
- Inúmeros estudos têm sido reportados na literatura acerca de catalisadores heterogêneos básicos utilizados na produção de biodiesel. Normalmente estes catalisadores são utilizados na reação em forma de pó, formando uma terceira fase em conjunto com o óleo e álcool, o que leva a limitações de difusão e diminuem a velocidade da reação, o que justifica os longos tempos de reação para alcançar alta conversão em biodiesel. O tamanho das partículas destes sistemas catalíticos, os quais normalmente são sintetizados na forma de partículas muito pequenas ou mesmo na forma de pó muito fino, resulta na formação de aglomerados, dada as características físico-químicas do meio reacional (óleo: álcool), o que é um problema.
- Catalisadores conformados em cilindros ou monolitos (honeycomb) são bem vistos para catálise heterogênea. Embora sejam muito utilizados em catálise em fase gasosa, são pouco utilizados na produção de biodiesel, tendo ainda muitos desafios a serem enfrentados para que os catalisadores monolíticos sejam bem sucedidos neste processo.
- Catalisadores com propriedades magnéticas estão sendo estudados como uma nova alternativa ao processo de remoção do catalisador do meio reacional ao cabo da reação, uma vez que a vantagem destes sistemas é a separação do catalisador do meio reacional apenas

aplicando um campo magnético externo ao cabo da reação. Esses catalisadores se diferenciam dos demais por conter em sua estrutura partículas magnéticas, o que faz com que as propriedades magnéticas sejam levadas em consideração. No entanto, há uma escassez de informação a respeito de aplicações para as propriedades magnéticas destes catalisadores, alguns estudos apenas mencionam a remoção do catalisador do meio reacional por centrifugação, filtração ou separação magnética através de imã.

- Esses catalisadores podem ter grandes potenciais, se utilizados em uma tecnologia em que reatores assistidos com campo eletromagnético fossem projetados, o que poderia minimizar ainda mais custos de produção, sendo também mais eficientes em sistema de produção contínua.
- Algumas tecnologias modificam o processo convencional de produção de biodiesel e várias destas tecnologias emergentes parecem ser rentáveis e não agredem o meio ambiente em comparação com as tecnologias convencionais. Em alguns casos, podem ser adaptadas ao processo convencional sem grandes modificações. Neste sentido, estudos estão sendo direcionados para reatores com leitos fluidizados e estabilizados magneticamente. Essa tecnologia é vantajosa, pois combina as características de um leito fluidizado convencional com a incorporação de um campo magnético externo, o que amplia a estabilização do leito e proporciona velocidades superficiais de fluidos mais elevadas, incluindo menor queda de pressão através do leito, melhor desempenho de transferência de massa e maior eficiência de contato entre partículas e fluido, além de dar novas forças no equilíbrio clássico de forças na operação de fluidificação. Não há muitos estudos empregando essa tecnologia na produção de biodiesel, o que abre espaço para estudos e novas propostas.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

Óleo de girassol refinado (FONTASOL) com acidez de 0,2 mg KOH/g, etanol e metanol (P.A.) provenientes da SCHARLAU foram os reagentes para síntese de biodiesel. Outros compostos usados no preparo dos catalisadores foram obtidos de diferentes fornecedores, como ilustrado na Tabela 9.

**Tabela 9.** Materiais utilizados no preparo dos catalisadores de diferentes fornecedores.

Componente	Material	Marca	Grau de pureza
Alumina	Boehmita	PURAL SB SASOL	85% em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sepiolita	Pansil 100	TOLSA, S.A.	60%
Aglomerante	Aglomerante	Panreac	99%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Scharlau	99%
Ferro	Cloreto de Ferro (III)	Sigma Aldrich	97%
Ferro	Cloreto de Ferro (II) X-Hidratado	Alfa Aesar	99%
Cobalto	Cloreto de cobalto(II) 6-Hidratado	Panreac	98%
Níquel	Nitrato de Níquel (II) 6-Hidratado	Panreac	99%
Neodímio	Cloreto de Neodímio (III) 6-hidratado	Sigma Aldrich	99.9%
Manganês	Nitrato de Manganês (II) 4-hidratado	Panreac	97%



## 4.2 Métodos experimentais

### 4.2.1 Preparo dos suportes e catalisadores

A Tabela 10 mostra os componentes utilizados no preparo dos suportes de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sepiolita. Para a extrusão da boehmita ( $\gamma$ -AlO(OH)) foi utilizado aglomerante temporário, o qual é removido facilmente com a calcinação em 500 °C, não afetando desta forma as propriedades texturais do suporte. A sepiolita possui boas propriedades reológicas, o que favorece a extrusão, e neste caso, não há necessidade de se utilizar um aglomerante.

**Tabela 10.** Componentes utilizados no preparo dos suportes catalíticos.

Suportes	Compostos (g)			
	boehmita	Aglomerante	água	sepiolita
$\gamma$ -alumina	1.625,70	151,25	250	--
Sepiolita	--	--	959	1.205,7

Foram preparados catalisadores por impregnação da fase ativa no suporte (Tabela 11) e extrusão (Tabela 12-13). Desta maneira, para preparar os catalisadores pelo método de impregnação, os suportes foram calcinados em 500 °C e, em seguida, determinado o volume de poros de cada suporte ( $\gamma$ -alumina e sepiolita), sendo de 0,774 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> e 1,064 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Após isso, o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foi fixado no suporte através do método de impregnação por excesso de solvente.

Para preparar os catalisadores extrudados, foram necessárias 5 etapas de processo, sendo elas: a) mistura de todos os compostos até garantir a homogeneização; b) formação da massa; c) extrusão; d) secagem (essencial para evitar rachaduras nos catalisadores extrudados); e) calcinação. A homogeneização dos compostos foi realizada manualmente, quando a extrusão foi realizada por seringa de 5 mL, e quando realizada por extrusora com sistema composto por um parafuso sem fim (Figura 6), foi utilizado um amassador orbital EIRICH modelo R-02E, com capacidade de 5L. Dessa maneira, no amassador, a homogeneização ocorreu em um tempo de 1,5 horas. Após esse tempo, água foi adicionada lentamente até a mistura se transformar em uma massa, que ficou

em repouso por uma noite. Na extrusora foi utilizado um sistema constituído de um parafuso sem-fim (Figura 6a), revestido por uma câmara de extrusão (Figura 6b) e na ponta um acessório onde se encaixa o molde desejado para fazer a extrusão (Figura 6c). Ao término da extrusão, os suportes foram secos em temperatura ambiente por dois dias e finalmente calcinados à 500 °C por três horas.



**Figura 6.** Dispositivo usado na preparação dos suportes e catalisadores por extrusão: a) detalhes do parafuso sem fim; b) detalhes da câmara de extrusão; c) detalhes do acessório onde se encaixa o molde desejado para fazer a extrusão

**Tabela 11.** Catalisadores preparados através de impregnação de  $K_2CO_3$  em suportes de  $\gamma$ -alumina e sepiolita

Composição	componentes (g)			Catalisadores	Propriedades físicas		
	$K_2CO_3$	$\gamma-Al_2O_3$	sepiolita		geometria	Diâmetro externo (mm)	Diâmetro interno (mm)
$K_2CO_3/Al_2O_3$	0,75	4,25	--	15% $K_2CO_3$ /85% $\gamma-Al_2O_3$	Cilindro oco	5	2
$K_2CO_3/Al_2O_3$	1,25	3,75	--	25% $K_2CO_3$ /75% $\gamma-Al_2O_3$	Cilindro oco	5	2
* $K_2CO_3/Al_2O_3$	1,75	3,25	--	35% $K_2CO_3$ /65% $\gamma-Al_2O_3$	Cilindro oco	5	2
$K_2CO_3/Al_2O_3$	2,25	2,75	--	45% $K_2CO_3$ /55% $\gamma-Al_2O_3$	Cilindro oco	5	2
* $K_2CO_3/Al_2O_3$	1,75	3,25	--	35% $K_2CO_3$ /65% $\gamma-Al_2O_3$	Cilindro sólido	--	--
* $K_2CO_3/Al_2O_3$	1,75	3,25	--	35% $K_2CO_3$ /65% $\gamma-Al_2O_3$	pó	--	--
$K_2CO_3$ /Sepiolita	0,75	--	4,25	15% $K_2CO_3$ /85%Sepiolita	Cilindro oco	5	2
$K_2CO_3$ /Sepiolita	1,25	--	3,75	25% $K_2CO_3$ /75%Sepiolita	Cilindro oco	5	2
$K_2CO_3$ /Sepiolita	1,75	--	3,25	35% $K_2CO_3$ /65%Sepiolita	Cilindro oco	5	2

\*Catalisadores preparados com 35% de  $K_2CO_3$  impregnado em  $\gamma-Al_2O_3$  em diferentes formas (cilindro oco, cilindro sólido e pó)

**Tabela 12.** Catalisadores com e sem propriedades magnéticas preparados por extrusão com seringa (5 mL).

Composição	Componentes (g)				Catalisadores	Propriedades físicas	
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sepiolita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		geometria	Diâmetro (mm)
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75	3,25	--	--	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	3,25	--	0,5	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	3,25	--	1,0	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	3,25	--	1,5	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	3,25	--	2,0	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sepiolita	1,75	--	3,25	--	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	--	3,25	0,5	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	--	3,25	1,0	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	--	3,25	1,5	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	--	3,25	2,0	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	1,83

**Tabela 13.** Catalisadores preparados com distintas partículas magnéticas. Neste caso, os catalisadores foram extrudados em formato de cilindros sólidos com um diâmetro de 1,83 mm, cilindros ocos com diâmetro externo de 5 mm com espessura da parede de 1 mm e diâmetro interno de 2 mm, e, monolitos compostos de 7 canais com diâmetro externo de 10 mm e diâmetro dos canais de 1 mm.

Composição	Massa dos componentes (g)				Catalisadores
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sepiolita	Partículas magnéticas	
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	2,275	0,975	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
*K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75	2,275	0,975	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/ NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,75	2,275	0,975	NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
**K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/ CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,75	2,275	0,975	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,75	2,275	0,975	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sepiolita/ MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,75	2,275	0,975	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1,5)	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

\*27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita /23%γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= catalisadores preparados com auxílio da extrusora com sistema de parafuso sem fim, formando catalisadores com geometria de cilindros sólidos, ocos e monolitos.

\*\*27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita /23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>= catalisadores preparados com auxílio da extrusora com sistema de parafuso sem fim, formando catalisadores com geometria de cilindros sólidos, cilindros ocos e monolitos.

Os demais catalisadores foram extrudados com auxílio da seringa com 5 mL, formando catalisadores com geometria de cilindros sólidos.

#### 4.2.2 Síntese de partículas magnéticas

As partículas magnéticas foram sintetizadas por co-precipitação. Para a síntese, foi utilizado um reator de vidro, acoplado em banho termostático com temperatura de 80 °C. Os reagentes foram diluídos em água deionizada e misturados dentro do reator. Hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado como agente precipitante, sendo gotejado na mistura em agitação até o pH atingir 11. Ao término da síntese, as partículas foram separadas da solução mãe com auxílio de um ímã e lavadas várias vezes com água deionizada e etanol para remoção dos nitratos e cloretos. Por fim, secas ao vácuo a 80 ° C durante 24 h (Petcharoen & Sirivat, 2012). A Tabela 14 mostra a composição centesimal das partículas magnéticas obtidas.

**Tabela 14.** Mostra a composição centésima dos materiais utilizados na síntese das partículas magnéticas.

Partículas magnéticas	Compostos					
	FeCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	NdCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,64	0,36	--	--	--	--
NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,23	0,26	0,51	--	--	--
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,28	0,31	--	0,41	--	--
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,26	0,28	--	--	0,46	--
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,27	0,30	--	--	--	0,42

### 4.3 Métodos analíticos

#### 4.3.1 Análise termogravimétrica e análise térmico diferencial (TGA-DTG)

As análises termogravimétricas e as derivadas termogravimétricas (TGA-DTG) dos suportes e catalisadores foram realizadas em uma atmosfera de ar fluente usando um analisador NETZSCH STA 409/C. Cerca de 30 mg de amostra foram colocados num cadinho de Pt/Rh e aquecidos a partir da temperatura ambiente até 950 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2 Medidas de resistência mecânica através de dinamometria

A resistência mecânica dos catalisadores se mediu em termos de pressão de ruptura, utilizando um dinamômetro CHATILLÓN, modelo LTMC. As provas realizadas consistiram em determinar a pressão necessária a ser aplicada sobre a superfície externa de um catalisador para provocar sua ruptura (ASTM D 4179/82).

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

As micrografias MEV dos catalisadores foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da HITACHI modelo TM1000 Tabletop Microscope. O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. As micrografias foram obtidas com ampliações variando entre 100 e 3000 vezes.

#### 4.3.4 Difração de raios X

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras nesse estudo, foi realizada por difractometria de raios X (XRD, X'Pert PRO Theta/2theta, PANalytical, Holanda) em pó obtido por moagem dos catalisadores à temperatura ambiente. Os padrões foram registrados no intervalo angular de 5-70° (2 $\theta$ ) com um passo de 0,0334° e um tempo de aquisição de 100 s/ passo, usando a radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154056$  nm) com uma tensão de trabalho e corrente de 40 kV e 100 mA, respectivamente. A identificação das espécies cristalinas foram realizadas mediante o software RAYFLEX-Analyze 2.25.

#### 4.3.5 Medidas de magnetização através de magnetômetro vibracional (VSM)

As propriedades magnéticas das partículas e catalisadores com propriedades magnéticas foram realizadas em magnetômetros de amostra vibratória SQUID (modelos Quantum Design ® MPMS 57, MPMS 7T e PPMS 9T). As dependências de temperatura e campo das amostras foram registradas em um dispositivo de interferência quântica supercondutor Quantum Design

MPMS-XL (SQUID). As medições de ZFC/FC foram realizadas na faixa de temperatura de 0 -330 K com um campo aplicado de 10000 Oe.

#### 4.3.6 Determinação de Propriedades texturais (MÉTODO B.E.T)

Os dados da área de superfície específica foram calculados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) obtidas a 196 °C em um aparelho ASAP 2420 (Micromeritics), após aplicação da equação B.E.T (Brunauer et al., 1938; Barrett et al., 1951). O volume de poro acumulado e os dados de distribuição de tamanho de poro nas gamas de meso e macroporos foram determinados usando um porosímetro de intrusão/extrusão de mercúrio AutoPore IV 9510 (Micromeritics). O tamanho do poro foi calculado usando a equação de Washburn para poros cilíndricos: diâmetro do poro =  $(4g \cos \theta)/P$ , onde:  $g$  = tensão superficial (484 mN m<sup>-1</sup>),  $P$  = pressão e  $\theta$  = ângulo de contato (141°).

#### 4.3.7 Quimissorção de CO<sub>2</sub> por Dessorção Térmica Programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

Os perfis de dessorção térmica programada de CO<sub>2</sub> (TPD – CO<sub>2</sub>) foram obtidos em um aparelho AutoChem II 2920 V4.01, Serial # 478 equipado com um detector de massa. Antes das medidas de TPD – CO<sub>2</sub>, amostras (~0,2000 g) foram tratadas in situ em um fluxo de hélio a 200 °C durante 30 minutos e com rampa de aquecimento de 10 °C/min. As amostras foram então expostas a CO<sub>2</sub> a uma temperatura inicial de 40 °C e com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min até atingir 500 °C com fluxo do gás, enquanto a dessorção de CO<sub>2</sub> foi monitorada.

### 4.4. Produção de biodiesel

#### 4.4.1 Produção de biodiesel por método não convencional

Para as reações de transesterificação foi utilizado um reator encamisado e acoplado em um banho termostático da marca JULABO e um agitador magnético da marca IKA (Figura 7). A temperatura de reação foi ajustada para



78 °C nas reações de produção de ésteres etílicos e 65 °C para produção dos ésteres metílicos. Os parâmetros estabelecidos para as reações foram: 20 g de óleo de girassol, 5% de massa de catalisador em relação à massa de óleo, 4 horas de reação com agitação de 600 rpm e razão molar entre óleo: álcool (1: 12).



**Figura 7.** Sistema experimental utilizado para a reação de síntese de biodiesel do óleo de girassol e catalisadores heterogêneos.

#### 4.4.2 Monitoramento da formação de biodiesel por cromatografia gasosa (CG)

A formação de biodiesel foi monitorada por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo a gás (CG) Bruker modelo 430-GC. A temperatura do injetor foi de 250 °C, com um fluxo 312.3 mL/min de gás de arraste em uma velocidade linear de 62,0 cm/min. A temperatura do detector (FID) foi de 250 °C, e a coluna cromatográfica utilizada foi uma Bruker BR 5 MS (30m x 0,25mm x 0,25um) com composição de 5 % de difenil e 95 % dimetil polissiloxano. A identificação dos ésteres etílicos e metílicos obtidos se deu por meio de uma mistura de ésteres padrão contendo Fatty Acid Ethyl Esters (FAEEs) e Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs) da marca SUPELCO. A concentração dos ácidos graxos foi calculada por meio de curva de calibração dos ésteres e óleo de girassol (Apêndice E).

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Preparo dos suportes catalíticos e catalisadores

#### 5.1.1 Obtenção de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para elaboração dos suportes de  $\gamma$ -alumina, foi escolhido a boehmita como precursor, no entanto, através de testes de extrusão, demonstrou-se a necessidade de utilizar aditivos aglomerantes para a formação dos suportes, principalmente devido à dificuldade que representa conformar uma estrutura a partir desse material. Neste sentido, foi dada especial atenção à aditivos ligantes, uma vez que deve ser um aditivo que melhore suas propriedades reológicas sem afetar adversamente sua estrutura porosa ou suas propriedades características, como a estrutura cristalina, acidez, etc. Essas propriedades desempenham um papel muito importante na atividade dos catalisadores.

#### 5.1.2 Sepiolita como suporte

As sepiolita é um composto que possui excelentes propriedades reológicas, o que permite fácil extrusão apenas adicionando água para forma uma massa antes do procedimento, nesse caso não há a necessidade de usar um aditivo aglomerante.

#### 5.1.3 Preparo dos catalisadores

Foram preparadas duas classes de catalisadores, sendo a primeira, os que foram preparados por impregnação da fase ativa no suporte (Tabela 11), e a segunda, os que foram preparados por extrusão da fase ativa junto ao suporte (Tabela 12-13). Neste sentido, para o preparo dos catalisadores impregnados,

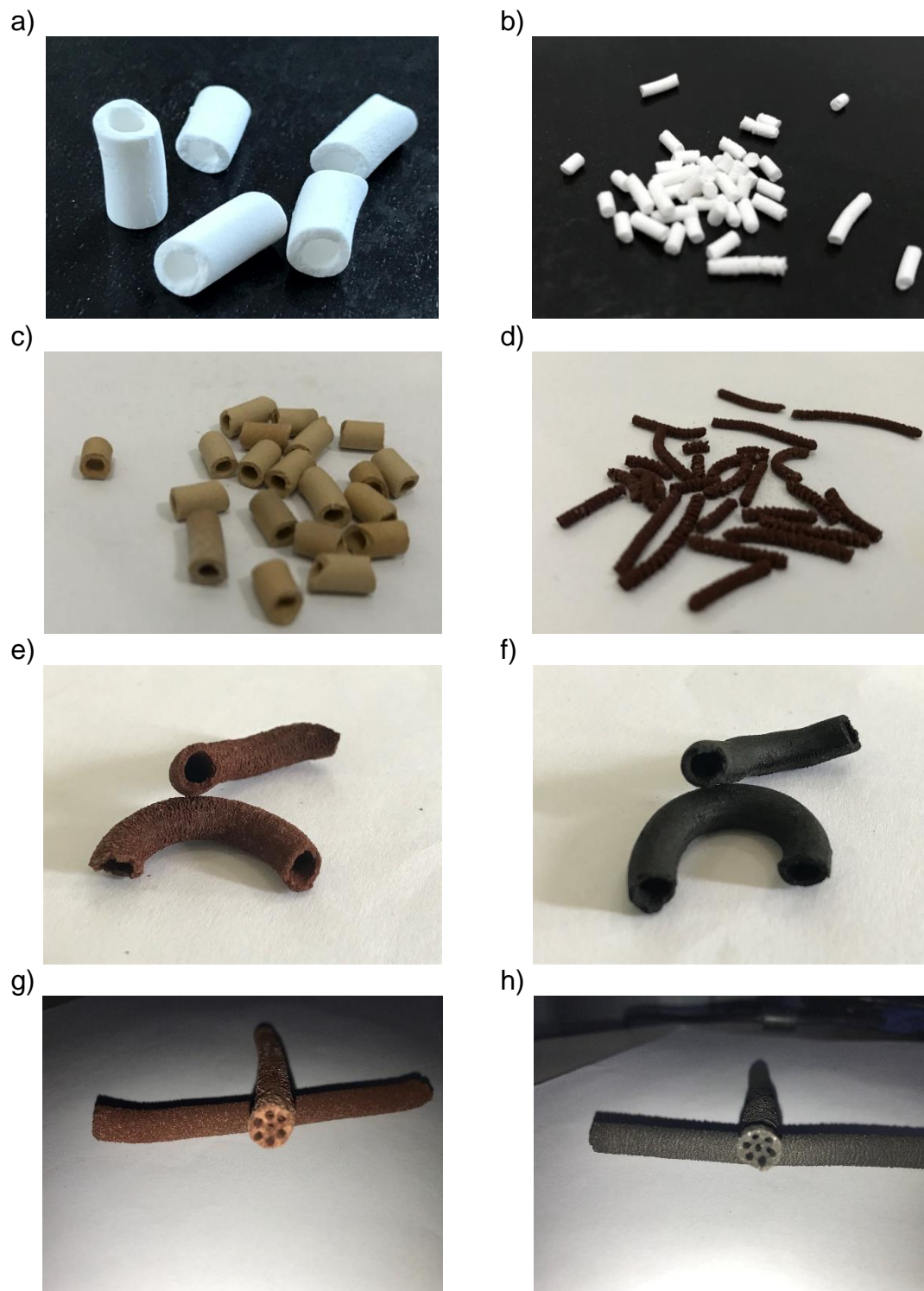
utilizou-se como base os trabalhos de Gama et al., (2014), que avaliaram o desempenho de catalisadores com 10 e 35 % de  $K_2CO_3$  impregnados em  $Al_2O_3$  comercial e Xie et al. (2006), que estudaram catalisadores com 15, 25, 35 e 45% de  $KNO_3$  impregnados sobre  $Al_2O_3$ , ambos os casos, os catalisadores foram estudados em forma de pó. Para o estudo em questão, foi planejado as seguintes porcentagens: 15, 25, 35 e 45% de  $K_2CO_3$  em relação à massa do suporte ( $\gamma$ -alumina e sepiolita), com intuito de eleger a melhor composição para o preparo dos catalisadores mássicos (Tabela 11).

Inicialmente, os estudos foram realizados com os catalisadores preparados através da impregnação de  $K_2CO_3$  no suporte de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  extrudada em forma de cilindro oco (Figura 8a), para avaliar seu desempenho catalítico quando inserido em um sistema de reação com agitação e temperatura, além de encontrar a melhor composição entre fase ativa e suporte. Assim, temos visto que o catalisador com 35% de  $K_2CO_3$  sobre a  $\gamma$ -alumina teve uma melhor performance catalítica. Testes catalíticos foram realizados também com essa mesma composição, no entanto variando a forma do suporte, que neste foram em cilindros sólidos (Figura 8b) e pó.

Para avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores com sepiolita como suporte, foram impregnados 15, 25 e 35% de  $K_2CO_3$  sobre a sepiolita extrudada em formato de cilindros ocos (Figura 8c), e o motivo pelo qual o estudo não seguiu adiante para testar a composição com 45% de fase ativa, se deu pelo fato de que esses catalisadores não demonstrarem um bom desempenho catalítico. Por outro lado, temos visto que são mais resistentes, aguentando 4 horas de reação em um sistema com temperatura alcançado 78 °C e 600 rpm de agitação, e, ao término da reação, tendo 100 % de sua massa recuperada, o que não foi visto nos catalisadores com  $\gamma$ -alumina. O fato de os catalisadores à base de sepiolita em formato de cilindros ocos não reportarem atividade catalítica satisfatória, fez com que essa opção não fosse adiante no preparo dos monólitos.

Na segunda fase do estudo, foram preparados os catalisadores mássicos com e sem propriedades magnéticas, extrudados com auxílio de uma seringa de 5 mL, como visto na Tabela 12 anteriormente. Com base na composição do catalisador que apresentou melhor basicidade e rendimento na conversão do óleo de girassol em biodiesel, como será visto nas seções posteriores, foi

mantida a massa referente à composição de  $35\%K_2CO_3/65\%\gamma-Al_2O_3$  e adicionado partículas magnéticas ( $Fe_3O_4$ ) com as seguintes porcentagens: 10, 20, 30 e 40% para definir dentre esses a melhor opção (Figura 8d).



**Figura 8.** Catalisadores preparados em formato de cilindros ocas (a; c; e; f), cilindros sólidos (b; d) e monolitos (g; h).

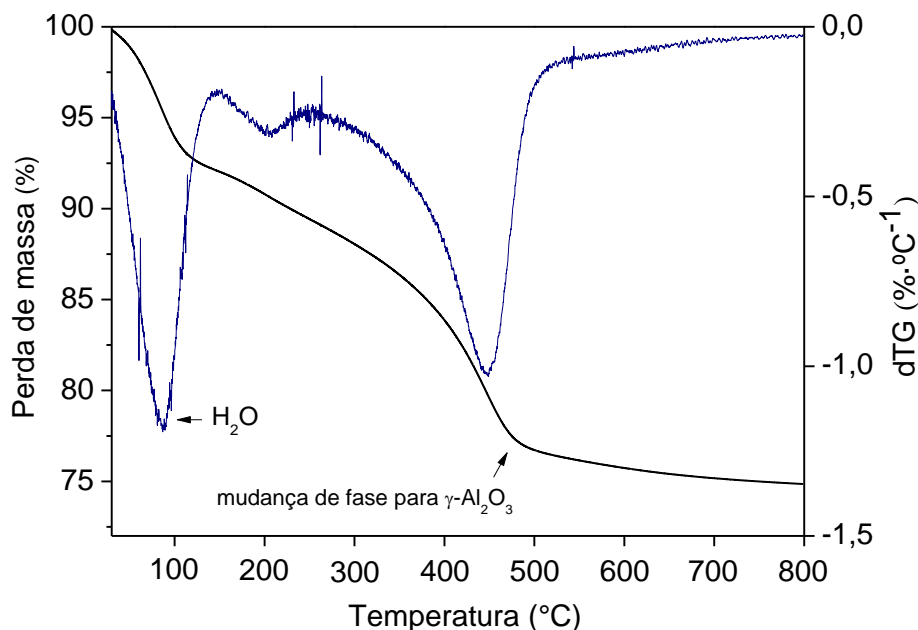
Com a adição das partículas magnéticas na estrutura do catalisador, não foi necessário utilizar o aditivo aglomerante, pois as partículas magnéticas favoreceram o processo de extrusão do catalisador. Ainda na segunda fase de preparo dos catalisadores com propriedades magnéticas, a mesma metodologia foi realizada para o preparo dos catalisadores com sepiolita como suporte. Para avaliar a resistência mecânica dos catalisadores, foi considerada 30% de sepiolita em relação à massa de  $\gamma$ -alumina (suporte), como um aditivo permanente. A ideia de misturar esses dois suportes partiu de um estudo realizado por Blanco et al. (1994), que avaliaram diferentes porcentagens de sepiolita adicionadas em  $\gamma$ -alumina e avaliaram as propriedades texturais dos suportes desenvolvidos. Dessa forma, com base em estudos prévios, foi visto que 30% de sepiolita adicionados à  $\gamma$ -alumina seria satisfatório, o mesmo procedeu com as partículas magnéticas, sendo adicionados também 30% com base nas evidências da caracterização das propriedades magnéticas (Tabela 13).

## **5.2. Análise termogravimétrica**

O processo de tratamento térmico ou calcinação pretende por uma parte, decompor o aditivo aglomerante utilizado na extrusão e por outra, obter a fase gama ( $\gamma$ ) da alumina. Nesse sentido, o tratamento térmico deve estar em uma faixa de temperatura da qual se completa a decomposição desse aditivo aglomerante e que a fase gama da alumina seja predominante. Desta forma, a análise termogravimétrica foi realizada entre as faixas de temperatura de 30 e 800 °C para determinar exatamente qual a temperatura para obter a fase desejada.

Como pode ser visto na Figura 9, a análise termogravimétrica (TGA-DTG) mostra que na faixa de temperatura compreendida entre 50 e 200 °C ocorre perda de massa que é atribuída água superficial que se encontra na boehmita, é possível ver também, outra perda de na faixa de temperatura entre 400 e 500°C que se atribui a perda de grupos OH- e se detecta uma mudança de fase mediante a análise de DTG na temperatura de 500 °C, que corresponde a mudança de fase de boehmita para  $\gamma$ -Alumina. Pode ser visto também que entre

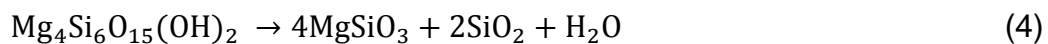
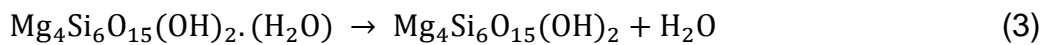
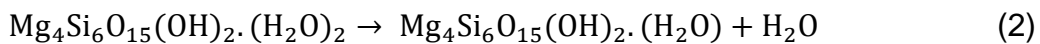
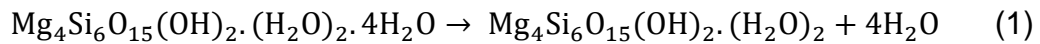
600 e 800°C não se produz nenhum tipo de variação ou mudança de fase ou tampouco perda de massa.



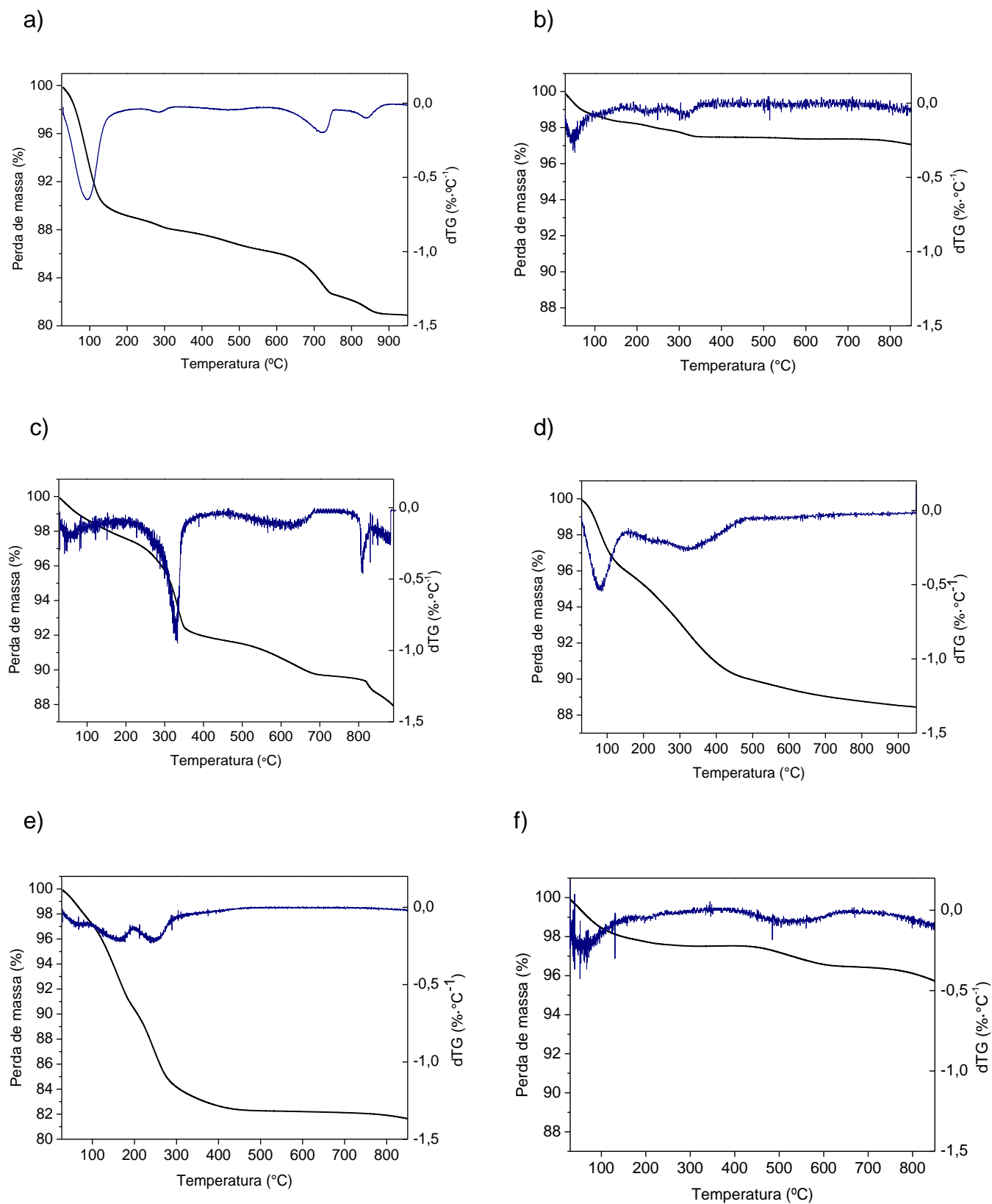
**Figura 9.** Análise termogravimétrica (TGA, DTG) da boehmita.

Diferente da  $\gamma$ -alumina, a sepiolita não apresenta mudança de fase durante a calcinação, senão apenas perda de água em sua estrutura, e isso é possível ver através da curva TG-DTG na Figura 10a. Considerando que a estrutura da sepiolita seja  $Mg_4Si_6O_{15} \cdot (OH)_2 \cdot 6H_2O$ , como classificado por (IMA, 2017) e também por análise de difração de raios X (DRX), as equações 1, 2, 3 e 4 (Hojati & Khademi, 2013) justificam essa perda de água, a qual ocorre durante a calcinação. Assim, há uma perda de massa de 9,55% em 129 °C referente à água adsorvida, seguida por outros dois passos de desidratação em que a sepiolita perde água coordenada (Equação 1). Nesse sentido, metade da água coordenada foi perdida no segundo processo de desidratação a 285 °C (Equação 2), com uma perda de massa de 2,11%, enquanto que a última parte foi perdida a temperaturas mais altas 474 °C (Equação 3), com uma perda de massa equivalente adicional de 1,37%. Com o aumento da temperatura para 747 °C ocorre outro passo de degradação (Equação 4), que causa uma perda

de massa de 4,31% devido à desidroxilação da anidrita de sepiolita que perde a sua estrutura (Post et al., 2007) e acima de 800 °C pode ocorrer a formação de enstaltita (Hojati & Khademi, 2013), portanto, pode-se considerar sepiolita com uma calcinação de 500 °C.



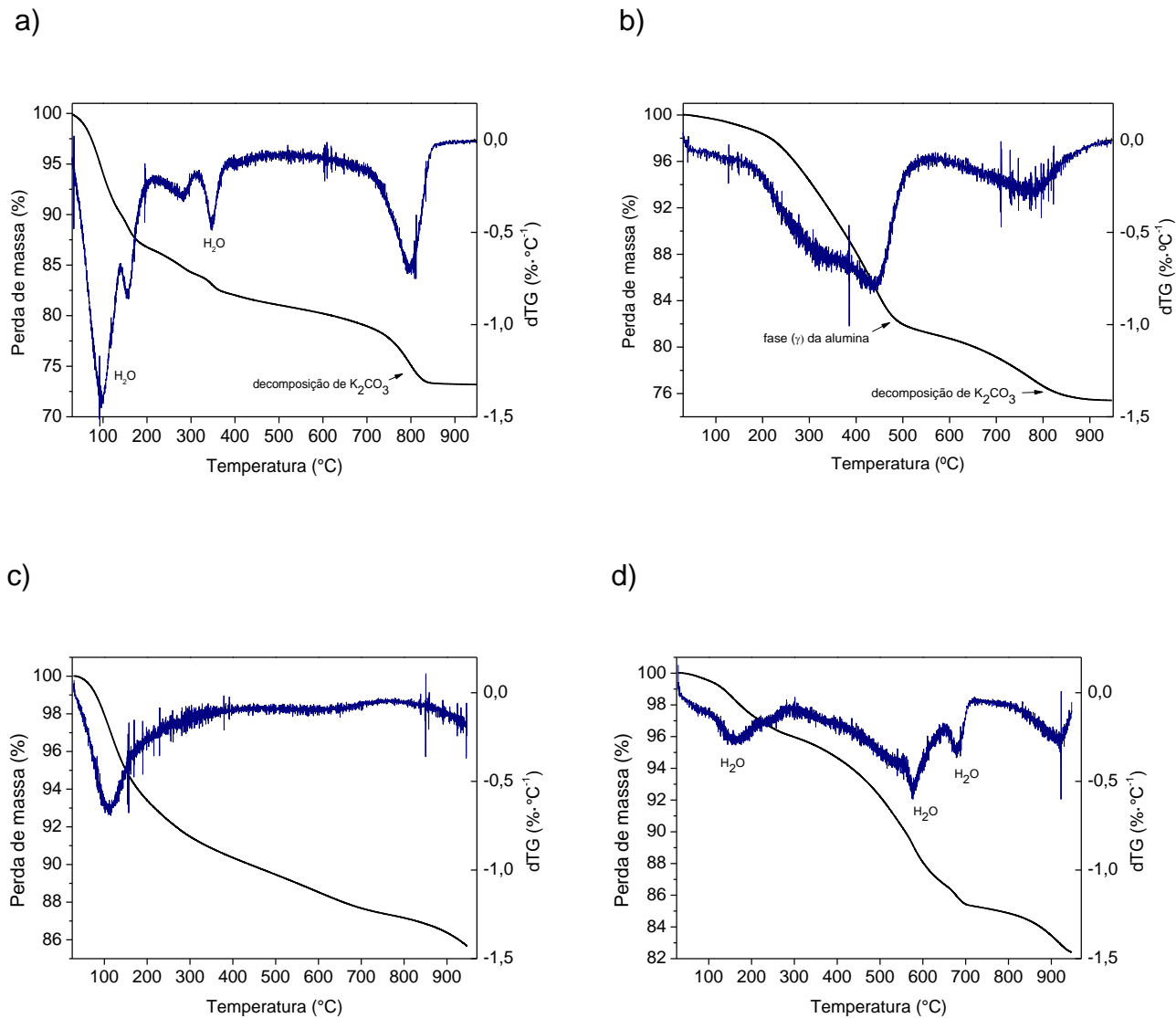
As curvas termogravimétricas das amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Figura 10b),  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$  (Figura 10c),  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Figura 10d),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Figura 10e) e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (Figura 10f), bem como suas curvas diferenciais (DTG) podem ser vistas. De modo geral, são materiais inorgânicos, portanto espera-se uma baixa perda de massa. Em todos os casos analisados foram observadas variações de massa que podem ser atribuídas inicialmente à perda de água em torno de 100 °C e as alterações estruturais a temperaturas mais elevadas. Pode-se concluir, através da análise de TG-DTG, que acima de 500°C a perda de massa é quase insignificante, mostrando que essa temperatura de calcinação seria o suficiente para remoção de todos os resíduos presentes nas partículas (Gharagozlou, 2011).



**Figura 10.** Análise termogravimétrica (TGA e DTG) dos sólidos: a) sepiolita; b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; c) NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; e) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; f) MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



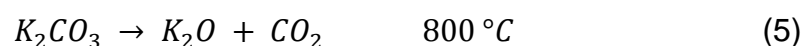
A Figura 11 mostra as curvas de TG-DTG de alguns catalisadores preparados nesse estudo. A proposta aqui é mostrar como distintos suportes poderiam afetar a fase ativa ( $K_2CO_3$ ) do catalisador.



**Figura 11.** Análise termogravimétrica (TG-DTG) referente a três tipos de catalisadores contendo: 1-) 35% de  $K_2CO_3$  e 65% de  $\gamma-Al_2O_3$  extrudado [a] cilindro oco; b) cilindro sólido] 2-) 27% $K_2CO_3$ /50% $\gamma-Al_2O_3$ /23% $Fe_3O_4$  extrudado [c] cilindro sólido] 3-) 27% $K_2CO_3$ /50%Sepiolita/23% $Fe_3O_4$  extrudado [d] de cilindro sólido].

A Figura 11a mostra a curva TG-DTG de um catalisador preparado através da impregnação de  $K_2CO_3$  sobre o suporte de  $\gamma-Al_2O_3$  extrudada em formato de cilindros ocios e calcinada em 500 °C (35% $K_2CO_3$ /65% $\gamma-Al_2O_3$ ). Após

a análise termogravimétrica, foi visto que entre as faixas de temperatura de 0 a 350 °C, a perda de massa é referente à água na superfície do catalisador e também dentro a estrutura cristalina do catalisador. O carbonato de potássio não se decompõe até 800 °C, no entanto, com o aumento da temperatura acima dessa faixa, começa a se decompor, formando K<sub>2</sub>O e liberando CO<sub>2</sub> (Eq. 5). Isso está em concordância com a literatura, que reporta a decomposição do carbonato de potássio em torno de 850°C (Li et al., 2013) e 890 °C (Wang et al., 2001).



Ao analisar a curva de TG-DTG referente ao catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudado formato de cilindro sólido (Figura 11b), é possível ver claramente a mudança de fase da boehmita em γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 436 °C, com uma perda de 15 % de massa, referente ao grupo OH presentes na estrutura da boehmita. Neste caso, a perda de massa vista em 769 °C refere-se à decomposição de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. O catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 11c) tem baixa perda de massa (13%), possivelmente pela adição das partículas magnéticas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Nota-se neste caso uma estabilidade térmica que pode ser decorrente da adição destas partículas. A Figura 11d mostra a curva TG-DTG do catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Neste caso, há uma grande perda de massa até próximo de 700 °C, sendo essa perda atribuída à água contida na estrutura da sepiolita.

Xie et al. (2006) investigaram a influência da temperatura de calcinação do catalisador KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de transesterificação do óleo de soja. Os autores verificaram que entre uma gama de temperaturas de 300 a 700 °C, os perfis de mudança de atividade indicaram que a temperatura de calcinação é crucial na atividade catalítica. Foi visto que 500°C seria a temperatura ideal para os testes, pois a conversão do óleo de soja foi a mais elevada neste caso (87,43%), pois quando o catalisador foi calcinado a 700 °C, houve perda na atividade catalítica, o que segundo os autores deve ser atribuído à decomposição de potássio sobre o suporte de alumina.

### 5.3. Medidas de resistência mecânica (Dinamometria)

A Tabela 15 apresenta os resultados de resistência mecânica para os diferentes catalisadores preparados no trabalho. Este teste é importante, pois reproduz o mecanismo de quebra destes materiais durante a reação. Normalmente a ruptura dos catalisadores ocorre devido a colisões entre os catalisadores ou até mesmo pelo impacto destes materiais sobre as paredes do reator (Barrichelo & Faro, 1995). Neste estudo, os testes foram realizados por dinamometria, teste que consiste em medir a resistência mecânica frente a uma compressão radial exercida sobre o material até sua ruptura (ASTM D 4179/82).

#### 5.3.1. Catalisadores preparados por impregnação

Os catalisadores preparados por impregnação de  $K_2CO_3$  em  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindros ocos e sólidos) não apresentaram resistência mecânica. Após os testes catalíticos, foi visto que o catalisador se desmanchou formando uma pasta no fundo do reator. Embora esses catalisadores tenham uma resistência de  $2,75 \text{ kgf.cm}^{-1}$  (cilindros ocos) e  $3,50 \text{ kgf.cm}^{-1}$  (cilindros sólidos), não foi suficiente para suportar as condições de reação em um sistema com agitação em 600 rpm em 4 horas. Os catalisadores preparados pela impregnação de  $K_2CO_3$  na sepiolita extrudada em forma de cilindros ocos ( $K_2CO_3$ /Sepiolita) mostraram ser mais resistentes, apresentando elevada resistência, de 4 a  $5 \text{ kgf.cm}^{-1}$ , e isso provavelmente se deve pelo fato de a sepiolita ter excelentes propriedades reológicas, o que contribui para uma melhor compactação da massa e consequentemente melhor extrusão.

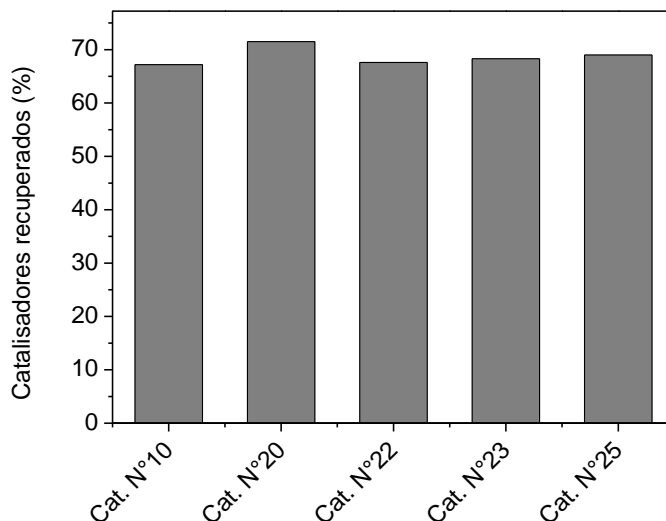
#### 5.3.2 Catalisadores mássicos (cilindros sólidos e ocos)

Na tentativa de obter melhor resistência mecânica no catalisador ( $35\%K_2CO_3/65\%\gamma-Al_2O_3$ ), foi misturado o carbonato em pó com a boehmita, em seguida extrudado, e isso de fato ajudou na resistência mecânica do catalisador ( $6,44 \text{ kgf.cm}^{-1}$ ). Além disso, após a reação 65% da massa de catalisador pode ser reaproveitado (Figura 12). Porém, quando os catalisadores foram preparados adicionando partículas magnéticas e também extrudados em forma de cilindros

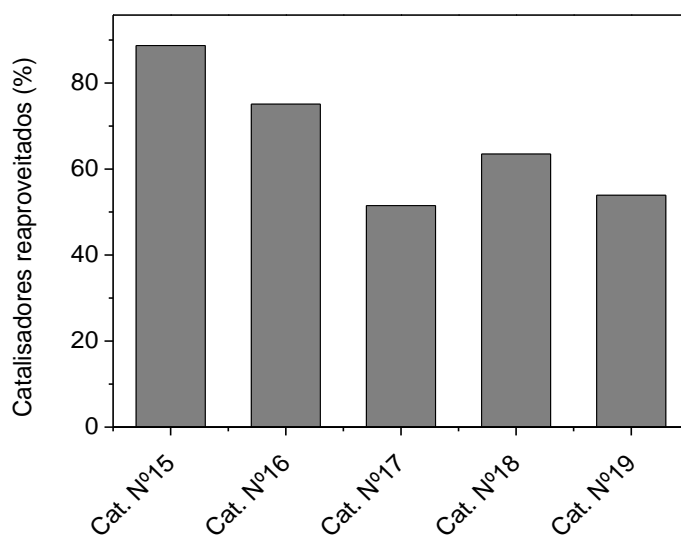
sólidos, a resistência mecânica diminuiu, sendo nula, isso pode estar relacionado com baixa compactação da massa, causada pelo tamanho e forma irregular das partículas, mesmo sendo moídas manualmente. Pôde ser observado que, de certa forma, quanto mais partículas magnéticas foram adicionadas ao catalisador, mais fácil foi o processo de extrusão, porém, menos pressão exercida sobre o êmbolo da seringa foi necessário para extrudar o catalisador, o que justifica a baixa resistência mecânica.

Comparando os catalisadores de número 11 ao 19 da Tabela 15, os que foram preparados com sepiolita e partículas magnéticas apresentaram bons resultados, tendo uma resistência em torno de  $2 \text{ kgf.cm}^{-1}$ , e, neste caso, o fato de adicionar mais partículas magnéticas no catalisador, parece não ter influenciado na resistência mecânica, porém, na prática, após a reação de transesterificação, o catalisador  $32\%K_2CO_3/59\%Sepiolita/9\%Fe_3O_4$  teve 80% de das partículas recuperadas inteiras (Figura 13). Vale mencionar que a água utilizada no preparo da massa também pode influenciar na estrutura do catalisador, pois, se utilizada em excesso, deixa os poros dentro da estrutura física do catalisador após a calcinação e isso também contribui para a diminuição da resistência mecânica. Neste caso, foi padronizada a quantidade de água em todos os casos, para evitar que esse problema pudesse surgir.

A baixa resistência mecânica por parte da  $\gamma-Al_2O_3$  gerou uma preocupação, pois, afinal, o interesse seria em um catalisador que, além de atividade catalítica, também reportasse resistência mecânica. Neste sentido, foi considerado a inserção de 30% de sepiolita à massa de  $\gamma$ -alumina, como um ligante permanente. Podemos ver, nesse caso, bons resultados para os catalisadores obtidos (Tabela 15). Os catalisadores extrudados em formato de cilindros sólidos preparados com  $\gamma$ -alumina e sepiolita com partículas magnéticas (veja catalisadores N° 20-26 na Tabela 15) apresentaram valores de resistência mecânica elevados, e, após testes catalíticos, mantiveram em média 70% da sua massa inicial com o catalisador em sua forma íntegra (Figura 12).



**Figura 12.** Preservação da conformação dos catalisadores preparados com  $\gamma$ -alumina e sepiolita com partículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) como suporte, após reação de transesterificação. Os números na escala das abcissas correspondem ao tipo de catalisador na Tabela 15.

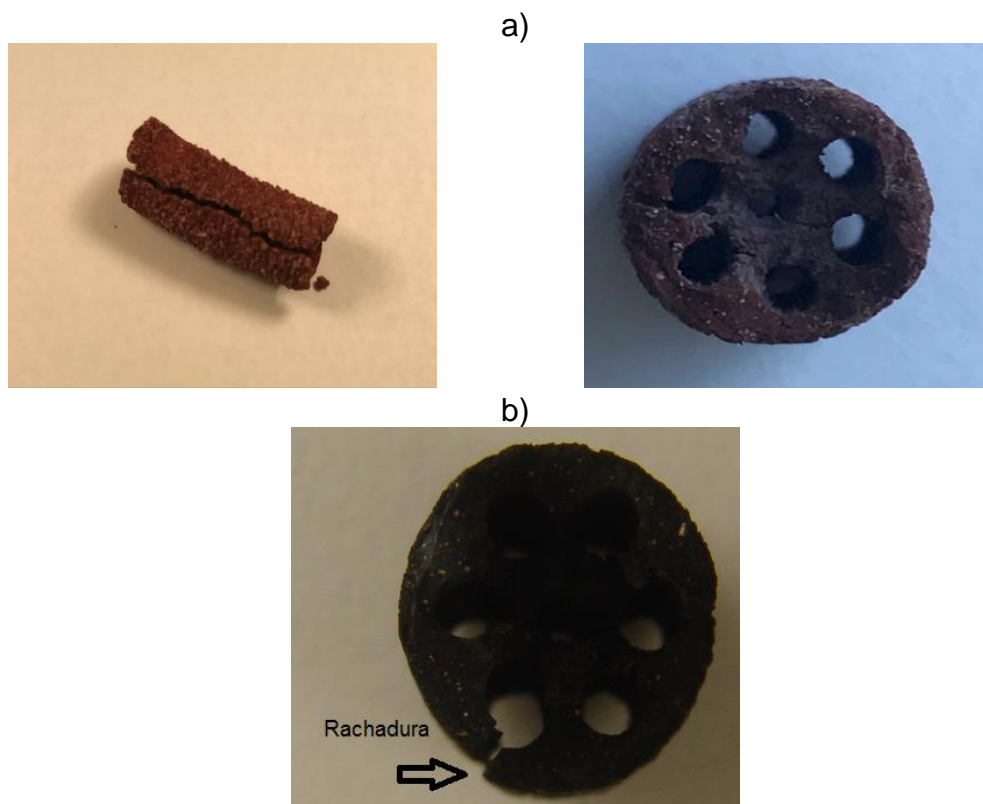


**Figura 13.** Preservação da conformação dos catalisadores preparados com sepiolita e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como suporte após reação de transesterificação. Os números na escala das abcissas correspondem ao tipo de catalisador na Tabela 15.

### 5.3.3 Catalisadores mássicos (monolitos)

Para os catalisadores monolíticos não foi possível medir sua resistência, pois, após a calcinação, observou-se rachaduras na estrutura do catalisador,

como pode ser visto na Figura 14. Isso ocorreu após a calcinação, e pode ser entendido que como a sepiolita possui muita água em sua estrutura, ao calcinar provocou uma retração (encolhimento) desproporcional na peça, formando essas rachaduras (Ruppel, 1991).



**Figura 14.** Catalisadores monolíticos com propriedades magnéticas. Na imagem é possível ver uma abertura no catalisador, decorrente da calcinação.

#### **5.4. Análise morfológica das partículas magnéticas e catalisadores por microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na busca por um catalisador com propriedades magnéticas ideais para aplicação em reator assistido com campo eletromagnético, foram sintetizadas diferentes partículas magnéticas. Como descrito anteriormente, as partículas foram sintetizadas por co-precipitação, um método simples de ser realizado, mas que, no entanto, resulta em partículas com tamanhos variados e formas indefinidas (Celis et al., 2017). A caracterização morfológica dessas partículas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as micrografias obtidas podem ser vistas na Figura 15.

**Tabela 15.** Medida de resistência mecânica dos catalisadores envolvidos neste estudo.

N°	Catalisadores	Geometria	Resistência mecânica	
			Comprimento (mm)	Pressão (kgf.cm <sup>-1</sup> )
1	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	6,98 ± 1,20	1,00 ± ,00
2	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	6,51 ± 0,70	1,25 ±0,29
3	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	6,86 ± 0,99	2,75 ±0,61
4	45%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /55%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	6,66 ± 1,21	1,67± 0,49
5	*35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	2,80	3,50
6	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pó	--	--
7	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%Sepiolita	Cilindro oco	7,58 ± 0,73	4,00 ± 0,00
8	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%Sepiolita	Cilindro oco	7,74 ± 0,50	5,00 ± 0,00
9	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	Cilindro oco	7,11 ± 1,13	4,44 ± 0,87
10	**35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	4,20 ± 0,50	6,44 ±1,20
11	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	--
12	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	--
13	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	--
14	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	--

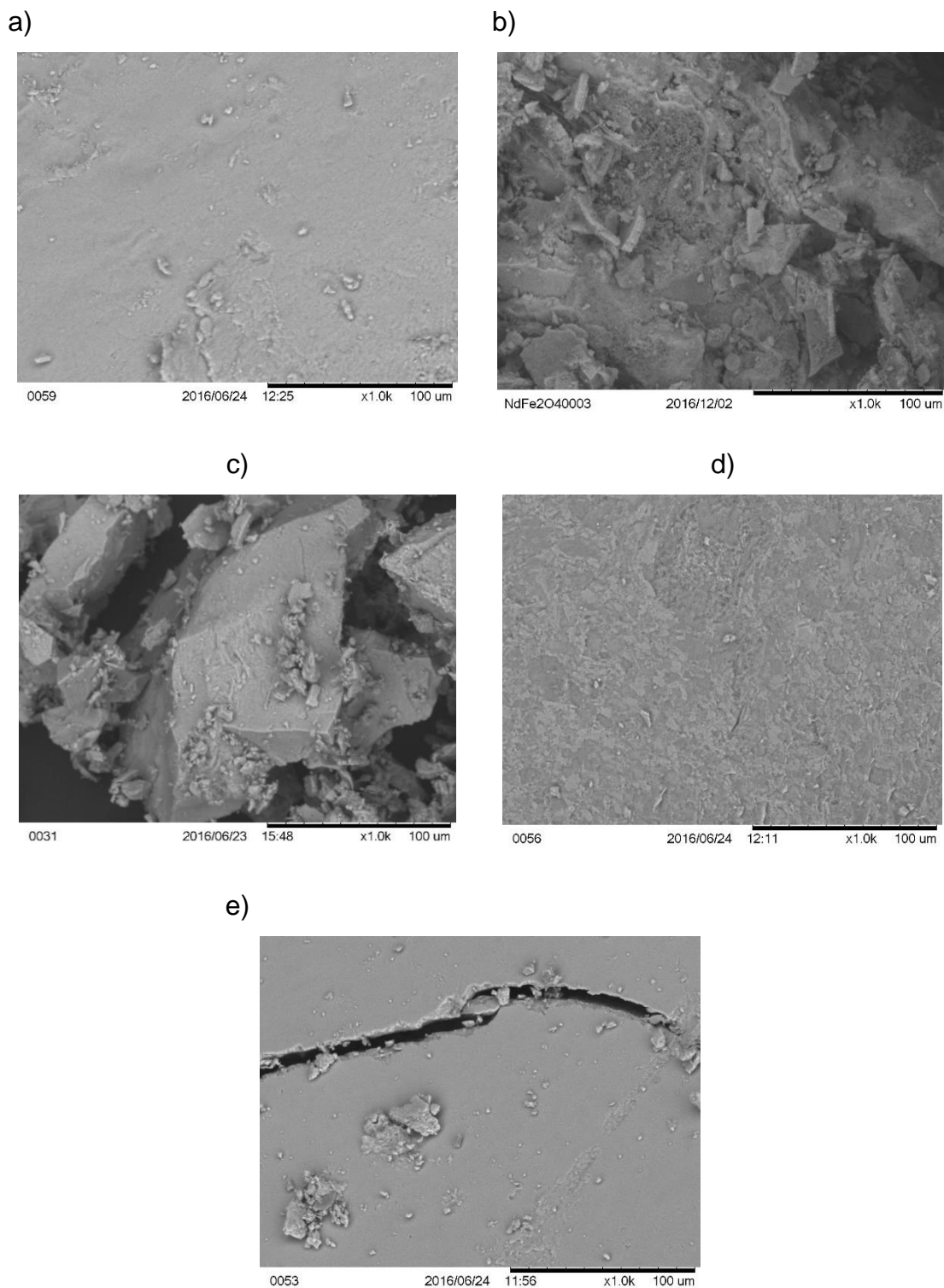
\*35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalisador preparado por impregnação da fase ativa no suporte).

\*\*35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalisador preparado extrudando a fase ativa junto com o suporte).

Tabela 15. Continuação

N°	Catalisadores	Geometria	Resistência mecânica	
			Comprimento (mm)	Pressão (kgf.cm <sup>-1</sup> )
15	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	Cilindro sólido	--	--
16	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	3,66 ± 0,22	2,00 ± 0,00
17	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	4,04± 0,43	1,81± 0,47
18	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	3,91 ± 0,56	2,00 ± 0,00
19	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	3,66 ± 0,22	2,00 ± 0,00
20	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	4,84 ± 0,58	3,92± 0,14
21	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	8,53 ± 0,57	2,00 ± 0,00
22	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	4,46 ± 0,57	4,31 ± 0,37
23	*27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	4,79 ± 0,50	10,44 ± 1,01
24	**27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	8,03 ± 1,06	3,12± 0,25
25	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	4,52 ± 0,45	8,00 ± 1,32
26	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	3,66 ± 0,24	4,69 ± 1,55





**Figura 15.** Micrografias (MEV) das partículas magnéticas: a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; b)  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ; c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; e)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Após a etapa de síntese, as partículas magnéticas foram retidas no fundo do recipiente com auxílio de um ímã permanente e separadas da solução mãe por decantação. Este procedimento foi repetido após lavagem sucessiva com água

deionizada e etanol para remoção dos resíduos remanescentes. Na sequência as partículas foram secas em estufa com circulação de ar e trituradas com auxílio de almofariz. De acordo com as micrografias obtidas (Figura 15) é visto que as partículas não apresentam porosidade como mostra as micrografias referentes à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (ferrita de níquel) e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (ferrita de manganês), também é visto que apresentam morfologia bastante heterogênea e aglomerações das partículas menores às maiores, como se vê nas imagens que representam as ferritas de neodímio ( $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ) e cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). A composição percentual dos elementos presentes nas partículas magnéticas foi confirmada por EDS e são vistos na Tabela 16.

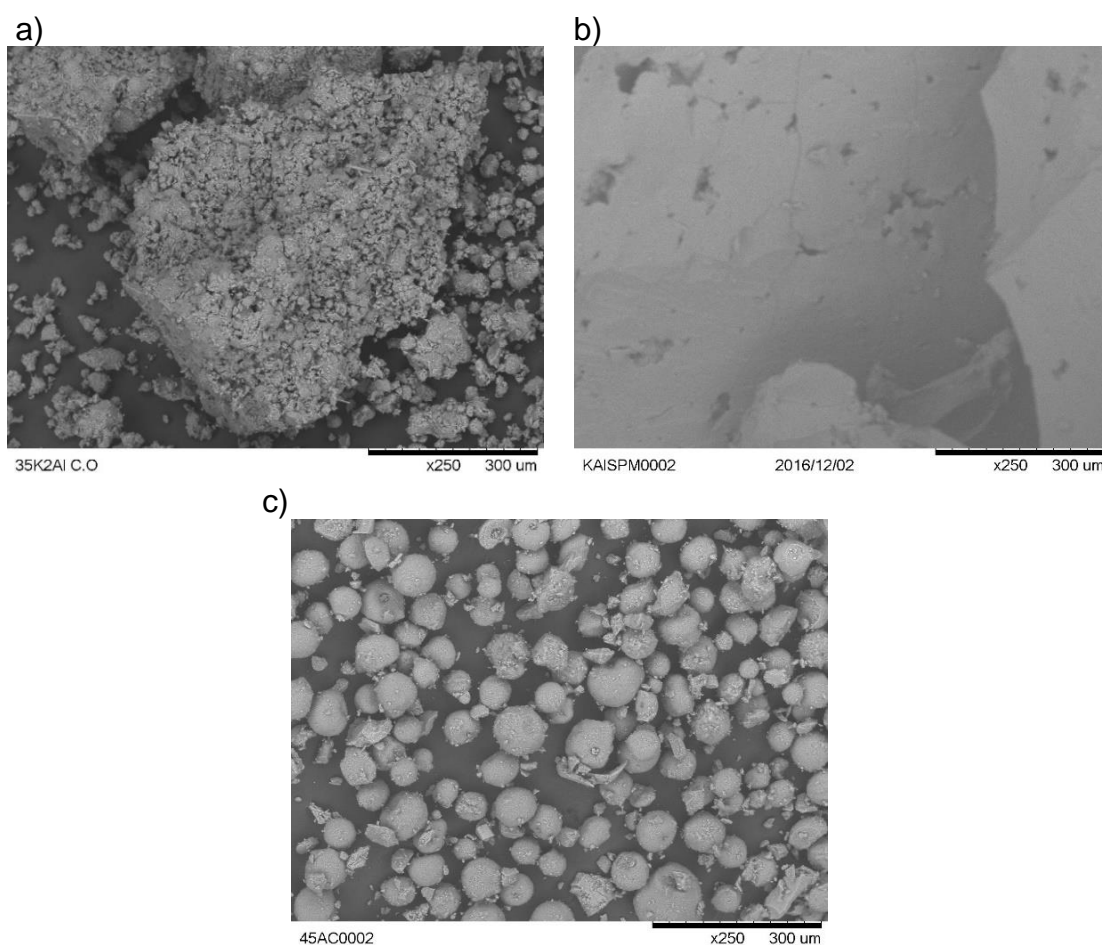
**Tabela 16.** Distribuição de diferentes elementos na composição das partículas magnéticas expressa em porcentagem mássica segundo análise por EDS.

Elementos (%)	Partículas magnéticas				
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{NdFe}_2\text{O}_4$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$
Fe	98,8	38,5	61,2	65,1	93,4
Nd	--	61,5	--	--	--
Co	--	--	38,8	--	--
Ni	--	--	--	34,9	--
Mn	--	--	--	--	4,7
Cl	1,2	--	--	--	1,9

Para fins comparativos nas reações de transesterificação, foram preparados catalisadores com composição de 35% $\text{K}_2\text{CO}_3$ /65% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em diferentes formas (cilindro oco, cilindro sólido e pó), conforme mostra a Figura 16. É possível ver na Figura 16a, que o catalisador em que a fase ativa foi impregnada no suporte em formato de cilindro oco, possui um aglomerado formado por inúmeras partículas pequenas sobre a superfície. A fase ativa do catalisador está bem distribuída sobre a superfície do suporte, e como pode ser visto através da análise de EDS (Tabela 17), há ocorrência de 50% de potássio e 50% de  $\gamma$ -alumina. A Figura 16b mostra a análise morfológica do catalisador que foi preparado por extrusão da fase ativa junto ao suporte, nesse caso, houve redução do teor de potássio na superfície do suporte, em torno de 20%. Provavelmente, a mistura dos compostos e a compactação da massa para extrusão influenciou este resultado, pois parte da fase ativa está contida no interior do catalisador. Por fim, ao analisar o catalisador em pó (Figura 16c), observa-se inúmeras esferas com

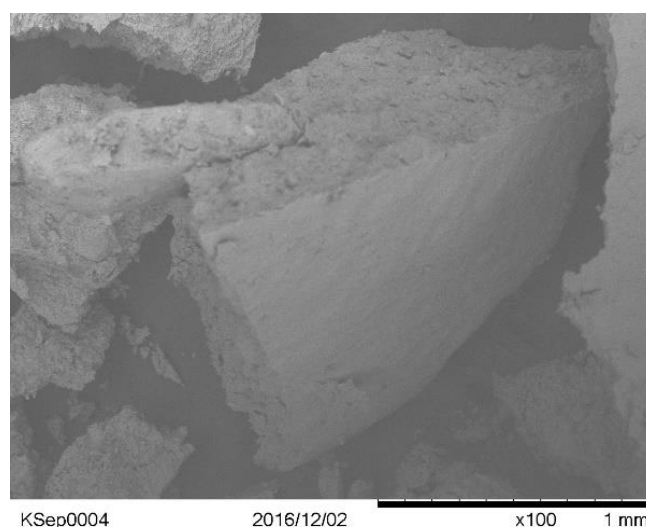
tamanho aproximado de 120  $\mu\text{m}$ , dos quais foram formadas após calcinação da boehmita. Neste caso, o catalisador foi preparado por impregnação incipiente do ponto úmido, após preparo, foi observado por EDS, 24,3% de potássio para o catalisador com composição de 45%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /55%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Como pode ser observado os maiores valores de potássio nos catalisadores foram observados para os sistemas previamente conformados e impregnados  $\text{K}_2\text{CO}_3$  na superfície. Enquanto que, nos casos em que se formularam cilindros ocos e sólidos com previa mistura de ambos, fase ativa e suporte, o teor de potássio foi quase o dobro a menos, sugerindo que parte da fase ativado catalisador esteja retida no interior dos cilindros.



**Figura 16.** Micrografias (MEV) dos catalisadores com composição de 35%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /65% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados em: a) impregnação da fase ativa no suporte (cilindro oco), b) extrusão da fase ativa junto ao suporte (cilindro sólido); c) catalisador 45%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ /55%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado por impregnação da fase ativa no suporte em pó.

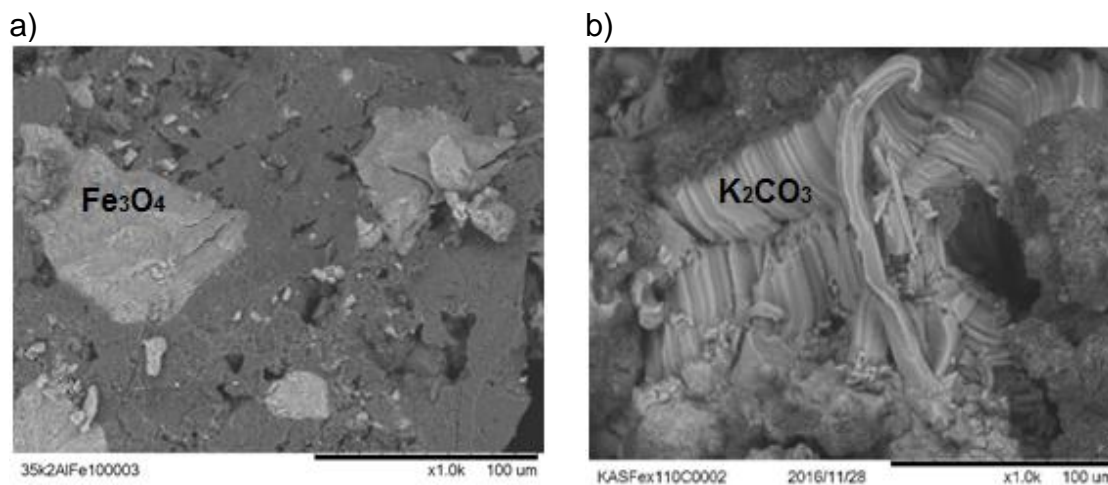
A Figura 17 mostra a análise morfológica do catalisador preparado com a impregnação de 35%  $K_2CO_3$  na sepiolita extrudada em formato de cilindros ocos. Nota-se que o catalisador possui uma superfície pouco áspera, mostrando ser uma estrutura compactada. Embora o catalisador apresenta alto teor de potássio, como pode ser visto por EDS, a área específica foi baixa, como é visto no tópico que trata das propriedades texturais, e também baixa atividade catalítica, que pode estar relacionada com a baixa aderência da fase ativa no suporte.



**Figura 17.** Micrografias MEV do catalisador 35% $K_2CO_3$ /65%Sepiolita extrudado em formato de cilindros ocos.

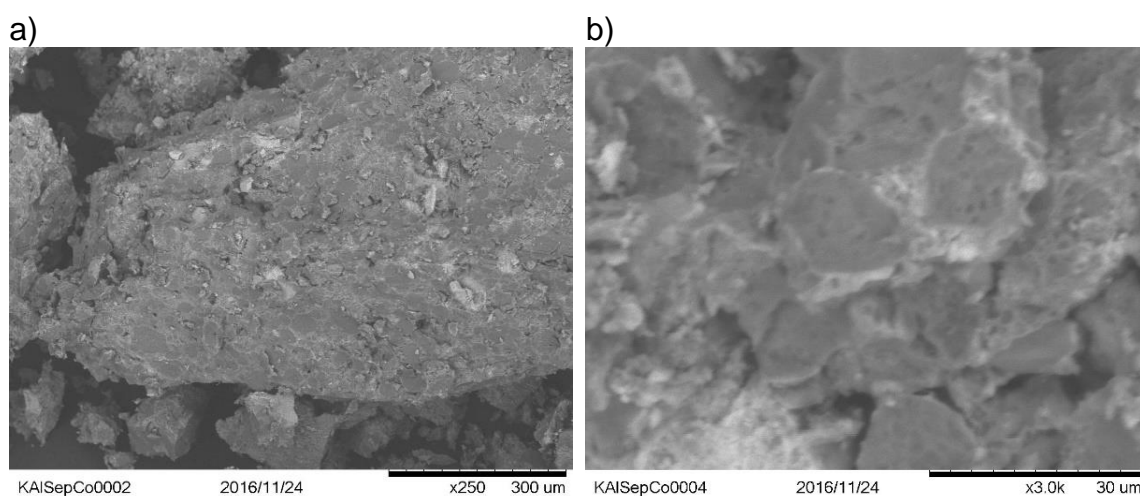
A Tabela 17 também apresenta a composição percentual dos elementos presentes nas catalisadores com partículas magnéticas após análise de EDS. A Figura 18 mostra o resultado da análise morfológica dos catalisadores: a) 27% $K_2CO_3$ /50% $\gamma-Al_2O_3$ /23% $Fe_3O_4$  (extrudado com auxílio de uma seringa convencional) e b) 27% $K_2CO_3$ /35% $\gamma-Al_2O_3$ /15%Sepiolita/23% $\gamma-Fe_2O_3$  (extrudado com auxílio de um sistema com parafuso sem-fim). Dessa forma, na Figura 18a, é possível ver que o catalisador apresenta um aspecto heterogêneo, representado por fragmentos de partículas magnéticas ( $Fe_3O_4$ ) espalhadas em sua estrutura. Como mencionado anteriormente, o tamanho e a forma das partículas podem ser irregulares por conta da trituração realizada com auxílio de almofariz, por isso, vemos fragmentos com distintos tamanhos na imagem representada. Na Figura 18b, também é possível ver um aspecto heterogêneo na superfície do catalisador,

embora a homogeneização tenha sido realizada na amassadora industrial, ainda foi possível ver potássio sobre a superfície.



**Figura 18.** Micrografias (MEV) obtida dos catalisadores: a) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 19) também apresenta um aspecto heterogêneo, com aberturas em sua estrutura. É possível ver também a presença de carbonato de potássio, espalhada pela superfície do catalisador, além das partículas magnéticas (Figura 19b). O Apêndice A apresenta as micrografias dos demais catalisadores preparados com distintas partículas magnéticas.



**Figura 19.** Micrografia (MEV) da análise morfológica do catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por extrusão.

**Tabela 17.** Distribuição de diferentes elementos na composição dos catalisadores preparados com partículas magnéticas (expressa em porcentagem mássica) segundo análise por EDS.

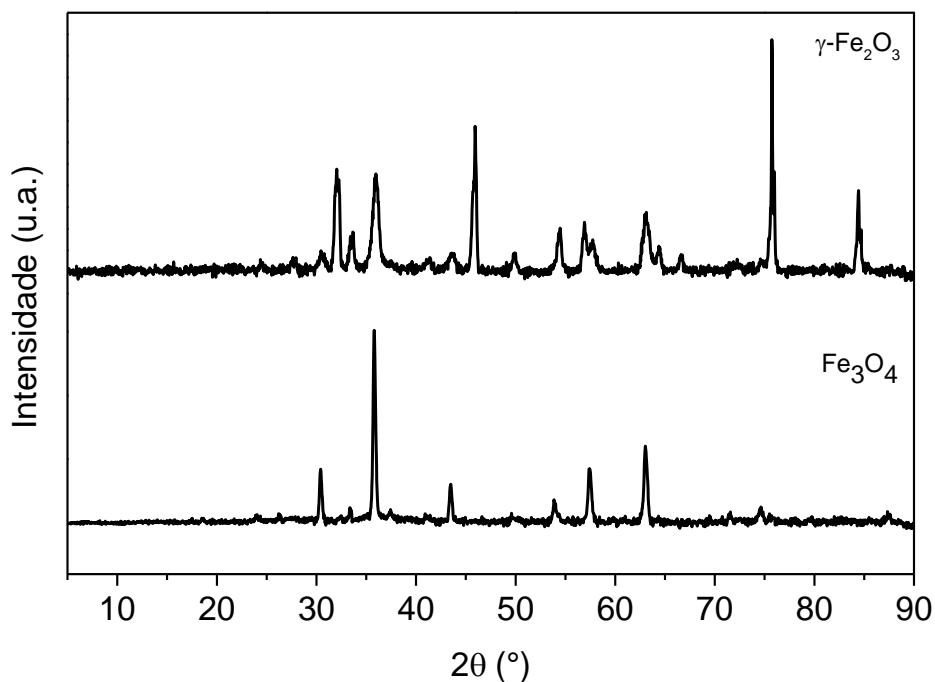
Análise de EDS dos catalisadores com propriedades magnéticas

Catalisadores	Geometria	Elementos (%)						
		K	Al	Mg	Si	Fe	Co	Na
35% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 65% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	49,8	50,2	-	--	--	--	--
35% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 65% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	19,8	80,2	--	--	--	--	--
45% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 55% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pó	24,3	75,7	--	--	--	--	--
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	Cilindro oco	50,3	--	17,4	32,3	--	--	--
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita recuperado	Cilindro sólido	42,0	--	15,8	42,2	--	--	--
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	20,8	26,6	--	--	52,6	--	--
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	27,6	44,5	2,5	6,7	14,4	--	4,2
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	27,4	27,5	2,0	2,9	25,1	15,1	--

### 5.5. Difração de raios X (DRX)

A Figura 20 mostra os padrões de raios X para as partículas magnéticas utilizadas no preparo dos catalisadores com propriedades magnéticas. É possível observar que, para a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), seis picos característicos deste material podem ser observados aqui, sendo eles:  $2\theta$ :  $30,5^\circ$ ;  $35,83^\circ$ ;  $43,45^\circ$ ;  $54^\circ$ ;  $57,34^\circ$  e  $62,95^\circ$ , o que está em conformidade com a literatura (Ranjbakhsh et al., 2012).

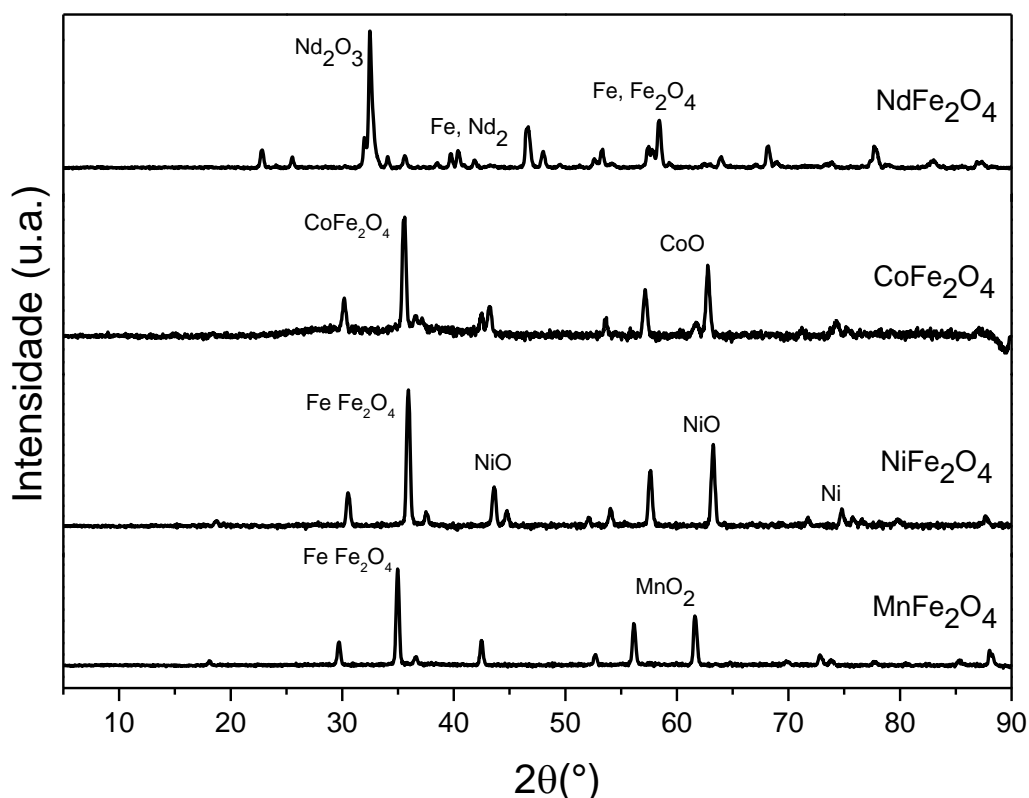
Após sintetizar magnetita e submetê-la à secagem em estufa a  $105^\circ\text{C}$ , observamos que, as partículas apresentaram uma coloração meio avermelhada. A magnetita oxida em temperaturas baixas, formando maghemita, que possui uma estrutura cristalina semelhante, porém com baixas propriedades magnéticas (Kucheryavy et al., 2013). Neste caso, a caracterização por DRX confirma a formação de maghemita, da qual pôde ser identificada pelos padrões de identificação, que estão no Apêndice B.



**Figura 20.** Padrões de difração de raios X da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) utilizadas no preparo dos catalisadores com propriedades magnéticas.

Na Figura 21 é possível ver que a ferrita de neodímio  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$  apresentou onze picos que foram identificados em:  $2\theta = 32,53^\circ$  e está atribuído à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Outros picos puderam ser identificados em  $2\theta = 39,69^\circ$ ;  $40,48^\circ$ ;  $46,65^\circ$ ;  $48,04^\circ$ , que representam Fe e Nd. Por fim, os picos referentes a Fe e  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  podem ser vistos em  $2\theta = 53,32^\circ$ ;  $57,51^\circ$ ;  $58,47^\circ$ ;  $63,94^\circ$ ;  $68,20^\circ$ ;  $77,67^\circ$ . Os padrões de DRX também confirmam a formação das ferritas de cobalto, níquel e manganês após síntese, o que também está em acordo com a literatura (Othman et al., 2017; Rashad & Fouad, 2005; Naseri et al., 2011).

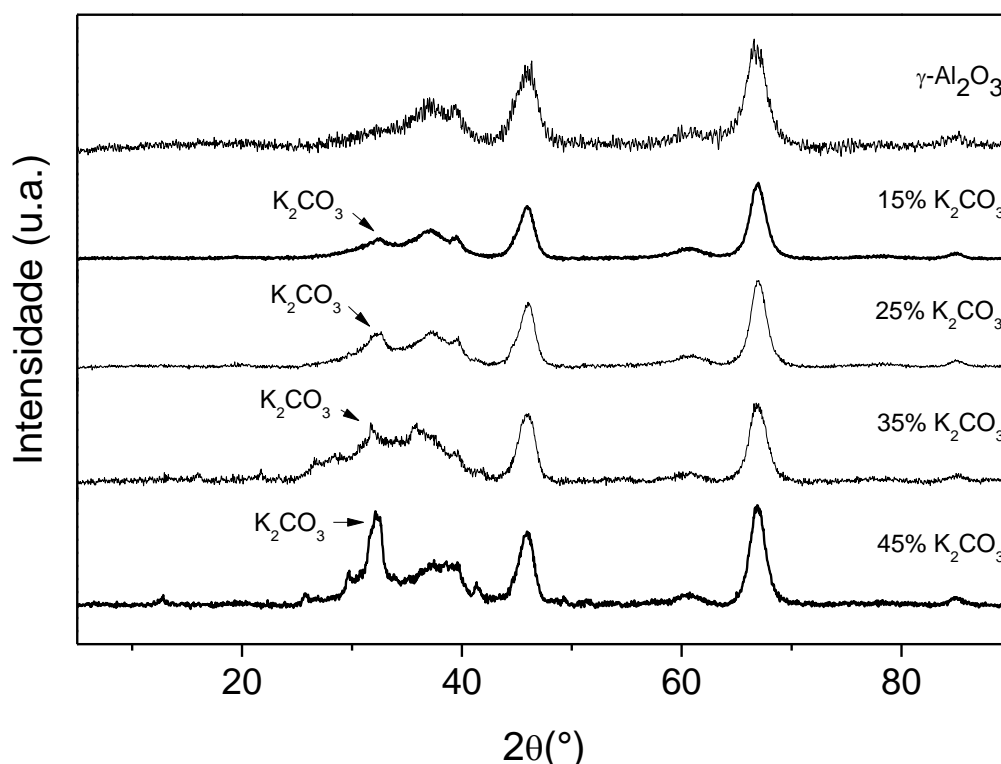


**Figura 21.** Padrões de difração de raios X das partículas magnéticas utilizadas no preparo dos catalisadores com propriedades magnéticas.

A temperatura de  $500^\circ\text{C}$  foi suficiente para decompor a boehmita, como pode ser visto através do difratograma na Figura 22, os picos que aparecem em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $66^\circ$  são característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e estão de acordo dados reportados na literatura (Wang et al., 2016). Após a impregnação do carbonato de potássio, foi possível observar picos de difração que correspondem a este composto, e podem ser vistos em  $2\theta = 12,73^\circ$  (nítido na amostra em que contém 45% de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ),  $21,77^\circ$ ;  $28,50^\circ$ ;  $32,26^\circ$ ;  $35,73^\circ$  e  $39,62^\circ$ , também mais visíveis na amostra com 45% de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Gama et al., 2014). Após a reação de



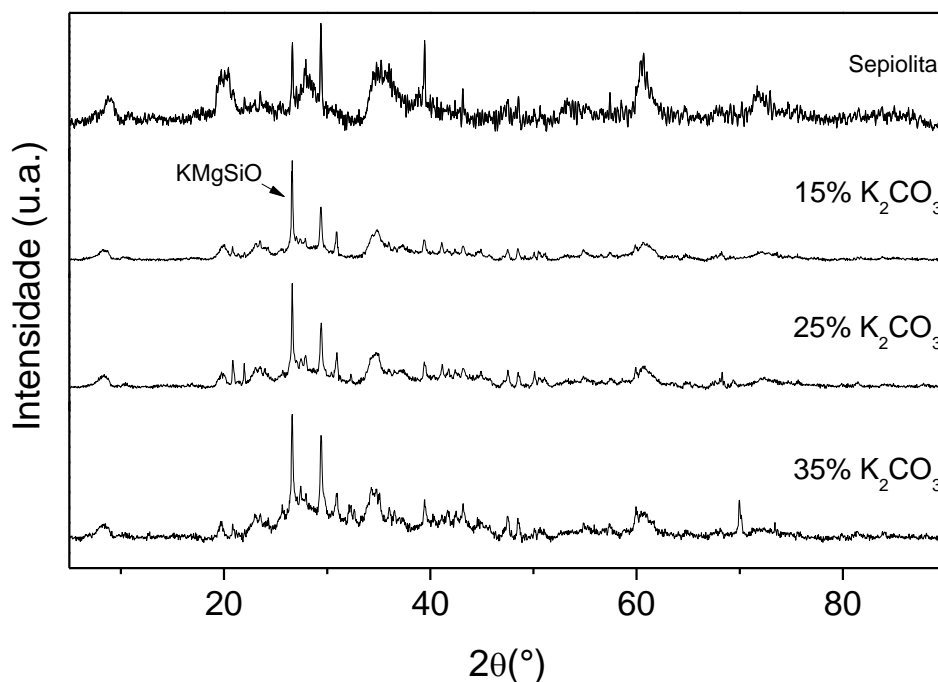
transesterificação com o catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindros ociosos), uma análise de DRX (Apêndice B, Figura 1B) foi realizada e podemos confirmar que 4 horas de reação e lavagem do catalisador com solvente não removeram o carbonato de potássio da superfície do catalisador, embora a informação fornecida através da área específica, como será mostrada adiante, mostre uma alteração nas propriedades texturais deste catalisador.



**Figura 22.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores com diferentes proporções de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnados nos suportes de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

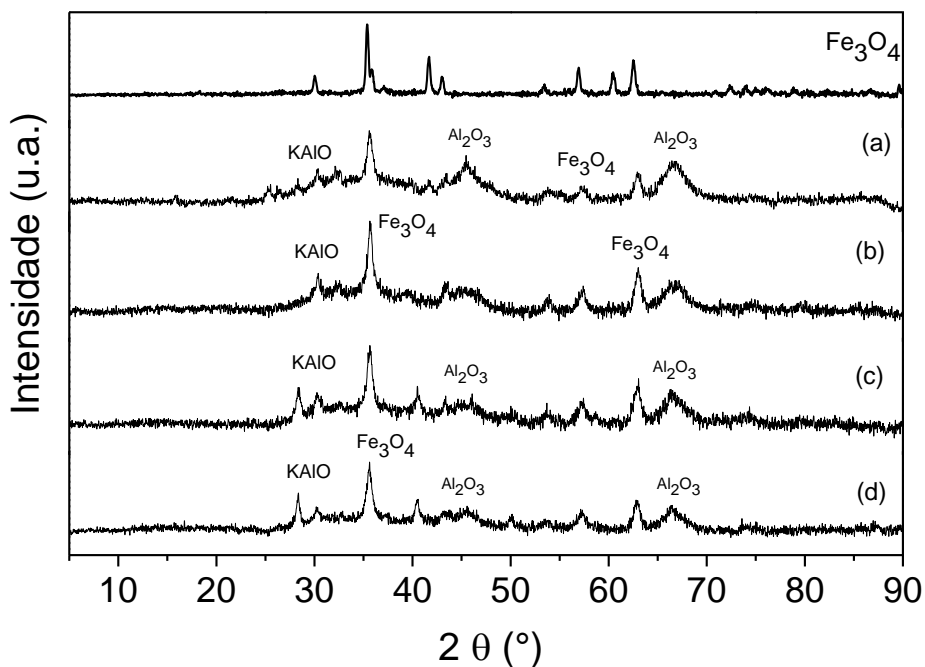
Os padrões de difração de raios X da sepiolita e dos catalisadores com diferentes cargas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> são mostrados na Figura 23. Além da confirmação dos picos característicos da sepiolita, que foram: 2θ = 8,82°; 20,12°; 23,46°; 26,66°; 35,17°; 39,51° e 60,62°, há uma concordância também com dados reportados na literatura (Degirmenbasi et al., 2014). A sepiolita é um material amorfo e desta forma não apresenta picos cristalinos, porém, com a impregnação de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, foi possível observar novos picos de difração, que foram: 2θ = 27,06°;

30,74°; 33,16°; 38,68°; 42,16°; 43,68°; 46,34°; 49,14° e 67,52°. A região de  $2\theta = 26^\circ$  a  $30^\circ$  mostra um perfil que está atribuído a K-Mg-Si-O e que é considerado a fase ativa do catalisador, à medida que a concentração de  $K_2CO_3$  aumenta, a intensidade destes picos também aumenta, formando uma estrutura mais cristalina (Degirmenbasi et al., 2014).

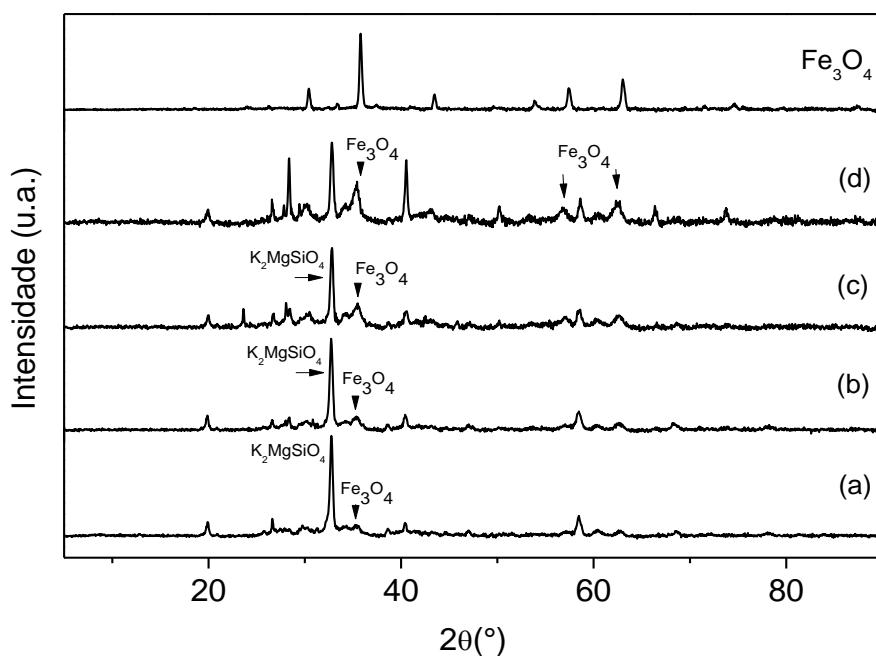


**Figura 23.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores  $K_2CO_3$ /Sepiolita cilindros ocios.

Os catalisadores preparados com magnetita (Figuras 24 e 25) também foram caracterizados por DRX, do qual se confirma os picos que são característicos destas partículas na estrutura dos catalisadores. Como pode ser visto na Figura 24, o catalisador preparado com  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Fe_3O_4$ , apresentam esses picos em  $2\theta = 29,98^\circ$ ;  $41,63^\circ$ ;  $53,45^\circ$ ;  $56,94^\circ$  e  $62,59^\circ$ . Quando analisado os picos de difração dessas partículas no catalisador  $K_2CO_3$ /Sepiolita/ $Fe_3O_4$  (Figura 25), foram vistos em  $2\theta = 30,48^\circ$ ;  $35,43^\circ$ ;  $43,48^\circ$ ;  $57,34^\circ$ ;  $63,08^\circ$  e  $73,74^\circ$ . Picos de difração que correspondem à fase ativa do catalisador ( $K_2MgSiO_4$ ) podem ser vistos em  $2\theta = 32^\circ$ .

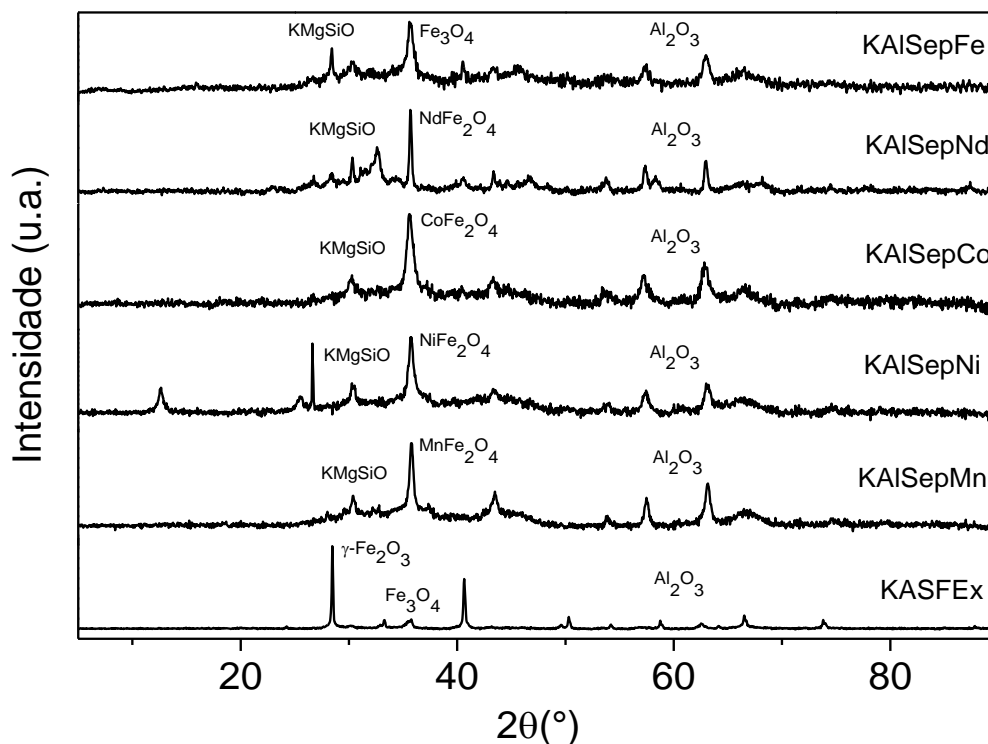


**Figura 24.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores: a) 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; c) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; d) 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 25.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores: a) 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; c) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; d) 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Os padrões de DRX dos catalisadores com distintas partículas magnéticas (Figura 26) também foram comprovados. Observa-se picos mais intensos e característicos destas partículas em todas as amostras analisadas. Foi visto que entre  $2\theta = 26^\circ$  e  $32^\circ$  estão concentrados os compostos K-Mg-Si-O, que representam a fase ativa do catalisador, e em  $2\theta = 35^\circ$  um pico intenso representado as ferritas (Fe, Nd, Co, Ni, Mn).



**Figura 26.** Padrões de difração de raios X dos catalisadores: 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita com a) 23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) 23%NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; c) 23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d) 23%NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; e) 23%MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; f) 23%γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.6. Medidas de magnetização através de magnetômetro vibracional

Para investigar a natureza magnética das partículas e catalisadores com propriedades magnéticas, as curvas de histerese magnética e Zero Field Cooling (ZFC) – Field Cooling (FC) foram registradas. Assim sendo, as curvas de magnetização (ZFC-FC) das partículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas (Figura 27). Tanto a magnetita quanto a maghemita exibiram temperaturas de bloqueio de 221 K, e o comportamento histerético a 300 K é visto para a magnetita (Figura

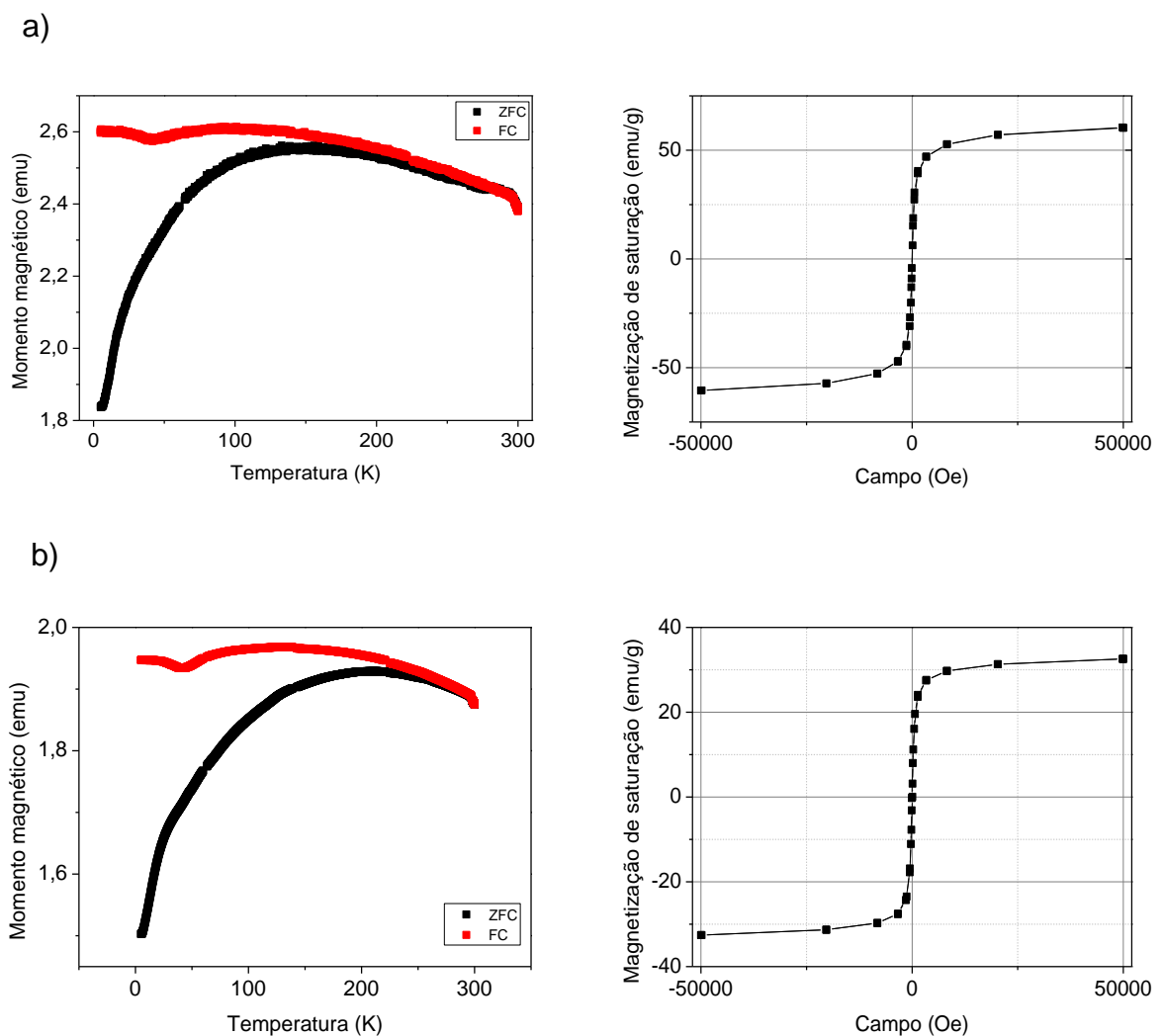
27a) e maghemita (Figura 27b), ambas apresentam valores de coercividade e magnetização remanentes muito baixos, com valores de magnetização de saturação de 60,24 e 32,54 emu/g respectivamente. O valor de magnetização de saturação da maghemita representa um total de 54% em relação ao valor obtido para a magnetita, Kucheryavy et al. (2013) relatam que a magnetita se oxida espontaneamente no ar, produzindo óxido de  $\gamma$ -ferro (III) com uma estrutura de cristal semelhante. A semelhança de suas estruturas reflete sobre as propriedades magnéticas: a maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tem uma magnetização de saturação que é ~80% do valor da magnetita. Embora a magnetita tenha sido oxidada e comprometida as suas propriedades magnéticas, ainda assim a maghemita apresenta uma magnetização de saturação superior às demais partículas sintetizadas nesse estudo, como será visto posteriormente, e também apresenta um comportamento superparamagnético, uma propriedade que desperta o interesse, pois a proposta para esse catalisador é a utilização em um reator assistido com campo eletromagnético.

Como mencionado anteriormente, o método de síntese das partículas magnéticas foi o de co-precipitação, no entanto, este método produz partículas relativamente grandes e de formas irregulares, que variam tamanho entre 5 e 45 nm (Baumgartner, et al., 2013; Celis et al., 2017), o que reflete na susceptibilidade magnética dessas partículas.

Analisando a Figura 28, nota-se diferenças na curva ZFC na região de baixa temperatura, essas curvas representam amostras com tamanho de partículas maiores (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e partículas menores (NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Celis et al., (2017). Como pode ser visto, as amostras de NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que apresentam tamanho de partículas menores, têm grande susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) em temperaturas mais baixas, que diminui à medida que a temperatura aumenta (Long, 1984). Segundo Celis et al. (2017), partindo da região de baixa temperatura, à medida que a temperatura aumenta, a susceptibilidade magnética também aumenta até atingir o ponto de inflexão. Antes que o ponto de inflexão é atingido, as interações magnéticas entre partículas são fortes o bastante para alinhar os domínios magnéticos, e quando esse ponto de inflexão é ultrapassado com o aumento da temperatura, a susceptibilidade magnética começa a diminuir, e as curvas ZFC e FC, se encontram, definindo a

temperatura de bloqueio ( $T_B$ ), que significa que o tempo de relaxação do vetor magnético é o mesmo que a medição de tempo.

Nas amostras em estudo (Figura 28), as partículas com tamanhos menores ( $NdFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$ ) apresentam, na curva ZFC, um ponto de inflexão em 23,63K e temperatura de bloqueio de 188 K, e as partículas com tamanho maiores ( $CoFe_2O_4$  e  $MnFe_2O_4$ ) apresentaram um ponto de inflexão em 107,34 K e temperatura de bloqueio em torno de 260 K. Antes dessa temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) as partículas são ferrimagnéticas e acima da ( $T_B$ ) são superparamagnéticas.



**Figura 27.** Histerese e curva ZFC-FC das partículas magnéticas: a)  $Fe_3O_4$ ; b)  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

A Tabela 18 mostra os valores da magnetização de saturação, obtidos a partir do comportamento histerético das partículas e catalisadores com

propriedades magnéticas. Como pode ser visto, cada partícula magnética apresenta um valor de magnetização diferente. É visto também que, embora a magnetita tenha oxidado, a maghemita formada apresenta uma magnetização de saturação superior às demais partículas magnéticas e com comportamento superparamagnético. O fato de essa partícula ter sido oxidada não afeta seu comportamento quando um campo magnético é aplicado.

A Tabela 18 reporta também os valores de magnetização das demais partículas magnéticas. Esses valores foram comparados com a literatura, assim, Moussaoui et al. (2013) descrevem que a 300 K as ferritas de neodímio ( $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ) têm uma magnetização de saturação 34 emu/g, valor que está próximo do obtido para as ferritas de neodímio sintetizadas pelo nosso grupo (30 emu/g). Deve-se levar em consideração a temperatura em que a curva ZFC é obtida, pois quando a temperatura de registro é baixa, o valor de magnetização da partícula é maior. Por exemplo, a ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), que em 5K apresenta uma magnetização de saturação de 53 emu/g (Balaji et al., 2002), valor relativamente alto quando comparado com a que obtivemos para a mesma amostra, mas com curva ZFC registrada à 300 K (31,43 emu/g). Por outro lado, Zheng et al. (1998) relatam uma magnetização de saturação para ferrita de manganês de 24,4 emu/g a 300 K. Liu et al. (2010), comparando o comportamento magnético da ferrita de cobalto registrada a 10 K e 300 K, viram que, quando a medida é realizada em temperatura mais baixa, a magnetização é superior, sendo de 73,8 emu/g, e, quando a curva ZFC foi obtida em 300 K, os autores relatam uma magnetização de 50 emu/g.

Outro fator que influencia na magnetização da partícula é a temperatura de calcinação. Sun et al. (2017) observam que, quando calcinada a 500 °C, a ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  tem uma magnetização de 42,4 emu/g, porém, quando a temperatura de calcinação é aumentada para 700 °C, a partícula reporta uma magnetização de 50 emu/g, quanto maior a temperatura do tratamento térmico, mais cristalina ela se torna, o que diminui a região de superfície magneticamente desordenada (Arelaro, 2008), aumentando dessa forma as propriedades magnéticas da partícula.

A magnetização de saturação dos catalisadores com propriedades magnéticas também foi medida, e as curvas ZFC-FC e as histereses desses catalisadores podem ser vistas no Apêndice C, nas Figuras 01C-04C. Como

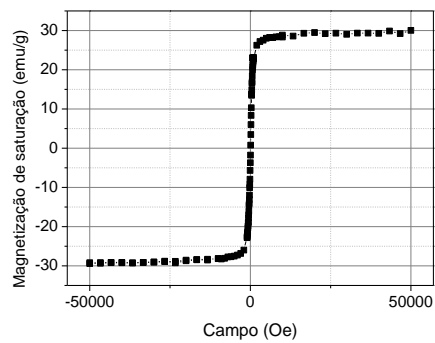
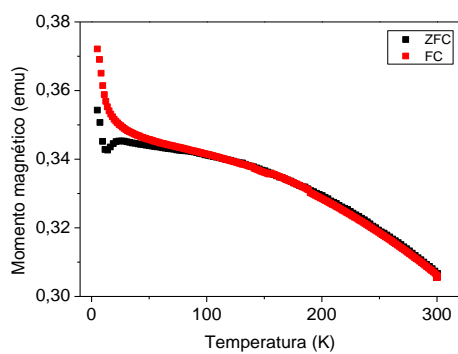
discutido anteriormente, os catalisadores foram preparados com a mistura de todos os compostos e extrudados, formando um catalisador mássico. Isso reflete nas propriedades magnéticas do catalisador, diminuindo assim a magnetização desses sistemas. Assim como suas respectivas partículas magnéticas, os catalisadores também possuem comportamento superparamagnético, e magnetização remanente e coercividade quase nulos.

Quando comparados os valores de magnetização obtidos nesse estudo com os catalisadores reportados na literatura (Tópico 2.8 e Tabela 6), vemos que a magnetização dos catalisadores propostos aqui está mais baixa, mas vale ressaltar que a maioria dos estudos realizados com a síntese de catalisadores com propriedades magnéticas são realizados precipitando os componentes da partícula magnética juntamente com o componente de fase ativa, e, além disso, esses catalisadores estão na forma de um pó muito fino, o que facilita a ação do campo magnético com a partícula. Como exemplo, pode-se citar aqui os trabalhos de Liu et al. (2016), que sintetizaram um catalisador básico com propriedades magnéticas ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4@\text{CaO}$ ) através da precipitação alcalina com a presença de dodecilbenzenossulfonato de sódio, obtendo um catalisador que apresenta uma magnetização de 48,6 emu/g, e o trabalho de Wu et al. (2014), que prepararam um catalisador magnético ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) por co-precipitação, seguido de impregnação da fase ativa no suporte magnético, obtendo um catalisador com magnetização de saturação de 21 emu/g.

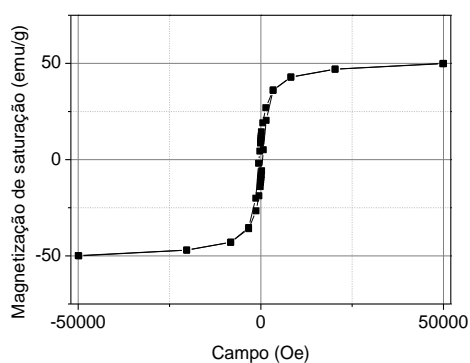
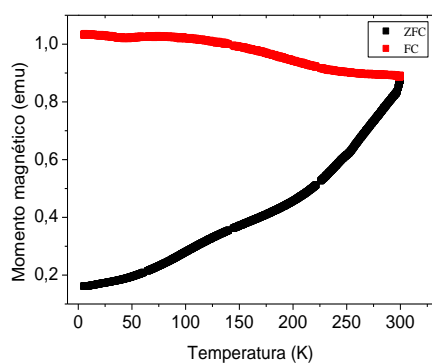
Tang et al. (2012) sintetizaram um catalisador magnético ( $\text{CaO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dissolvendo folhas de alumínio em uma solução de NaOH, formando meta aluminato de sódio, e, em seguida, CaO e magnetita foram adicionados nessa solução, que foi mantida sob agitação durante cinco horas com temperatura de 80 °C. Após a síntese, o pó formado foi lavado e calcinado. A magnetização desse catalisador foi baixa (6,34 emu/g), o que se justifica porque o CaO está em excesso na composição do catalisador, bloqueando assim a ação do campo sobre a partícula magnética. Com base nisso, podemos entender que o mesmo acontece com os catalisadores preparados nesse estudo, onde a estrutura mássica do catalisador bloqueia de certa forma a interação do campo magnético com a partícula magnética, reduzindo assim sua magnetização.



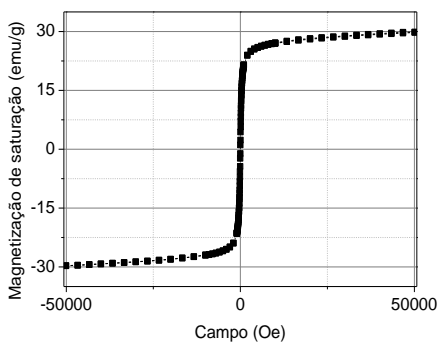
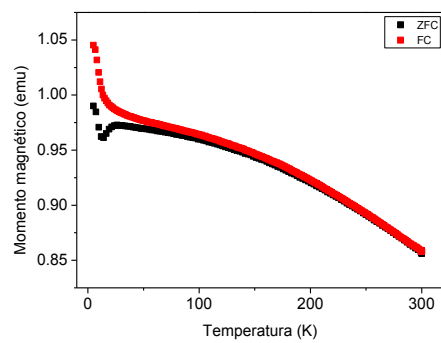
a)



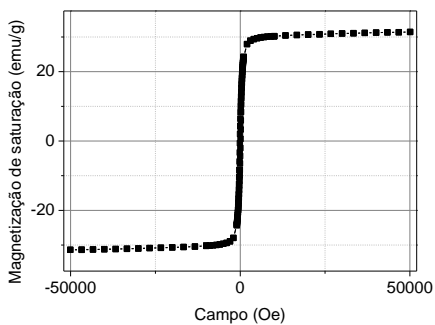
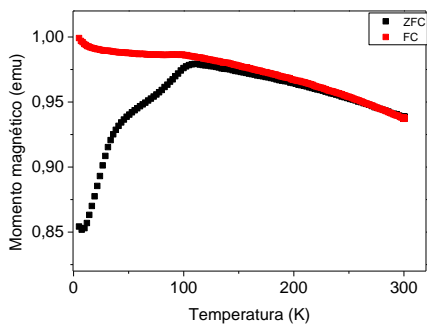
b)



c)



d)



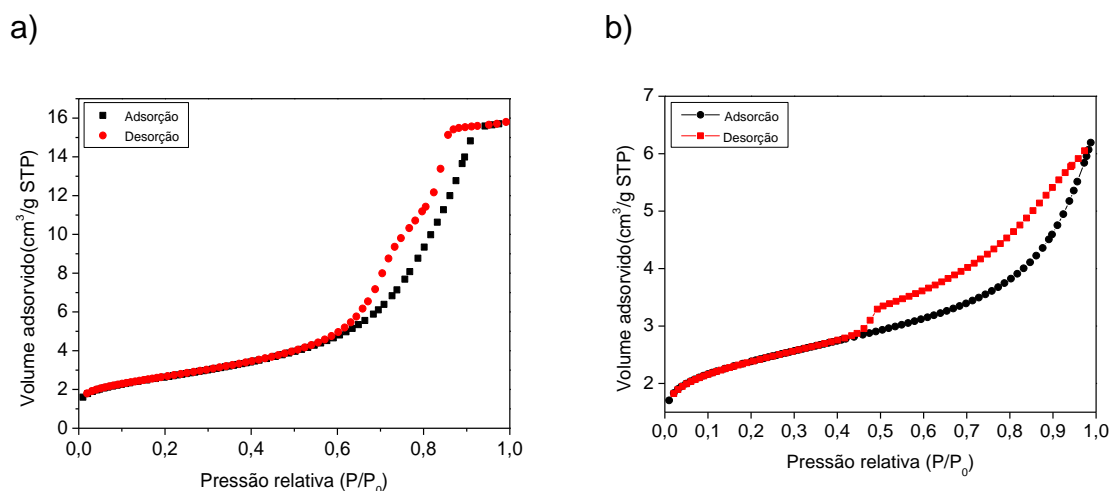
**Figura 28.** Histereses e curvas ZFC-FC das partículas magnéticas: a) NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; b) CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; c) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; d) MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabela 18.** Magnetização de saturação das partículas magnéticas e catalisadores com propriedades magnéticas.

<b>Catalisadores</b>	<b>Magnetização (emu/g)</b>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	60,24
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,54
NdFeO	30,04
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	49,82
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29,78
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	31,43
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,31
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,60
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,08
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,46
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,25
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,93
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	16,19
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17,13
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,28
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,74
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,44
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,22
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,30
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,72
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,16

### 5.7. Adsorção de nitrogênio (MÉTODO B.E.T.)

Os valores referentes à área específica (B.E.T), ao volume e à distribuição do tamanho de poros (BJH) dos suportes e catalisadores podem ser vistos na Tabela 19 e as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sepiolita podem ser vistas nas Figuras 29a e 29b.



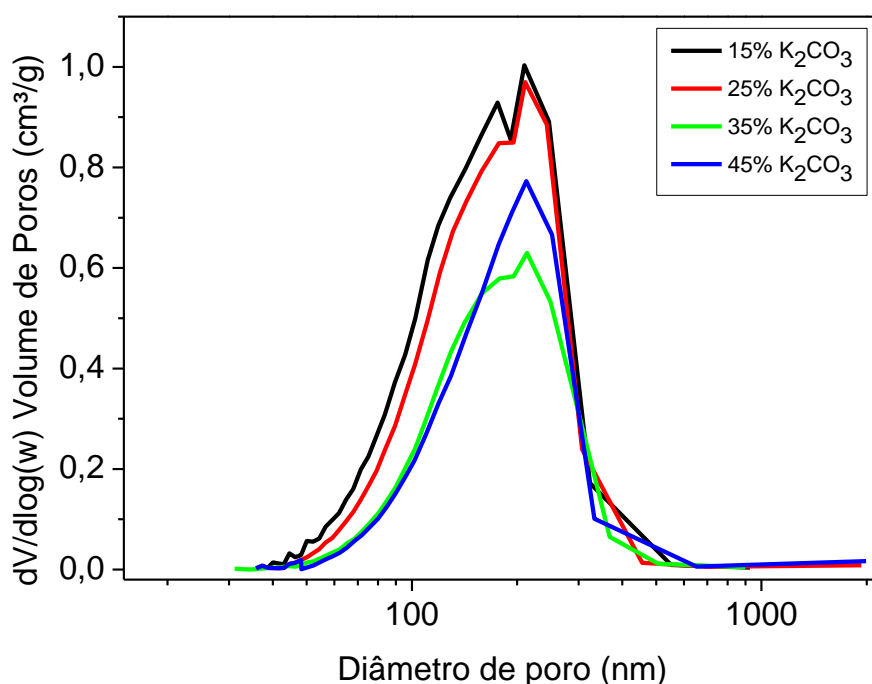
**Figura 29.** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> dos suportes catalíticos, em a)  $\gamma$ -alumina e em b) sepiolita.

A histerese obtida da amostra de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é típica de uma isoterma do Tipo IV, com histerese H-3, o que caracteriza um material mesoporoso de agregado não rígido de partículas (Sing et al., 1985; Haber, 1991). Uma avaliação precisa da mesoporosidade foi realizada, ao converter o volume adsorvido em  $P/P_0 = 0,95$  na curva de dessorção para um volume líquido, assumindo que a densidade líquida de nitrogênio fosse de  $0,808 \text{ g cm}^{-3}$ . Portanto, a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  o volume de poros da  $\gamma$ -alumina calculado foi de  $0,55 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e a área específica de  $209 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Devido à morfologia fibrosa e seus tuneis intra-cristalinos, a sepiolita possui elevada área específica (Suárez & García-Romero, 2012). Segundo (Nishimura et al. (1972), os valores relatados para a área específica da sepiolita se encontram entre  $80$  e  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ , em outro caso, os valores teóricos da superfície externa ( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e a superfície interna ( $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) da sepiolita de Vallecas (Espanha) foram calculados por Serna & Van Scoyoc (1979). Na sepiolita em estudo, vê-se que a isoterma corresponde à do tipo III, ou seja, de

um composto com estrutura macroporosa, tendo uma área específica de 176 m<sup>2</sup>/g, nota-se também que a isoterma sobe rapidamente próximo de  $P/P_0=1$ , indicando que os macroporos são extensos, o que provoca essa subida vertical.

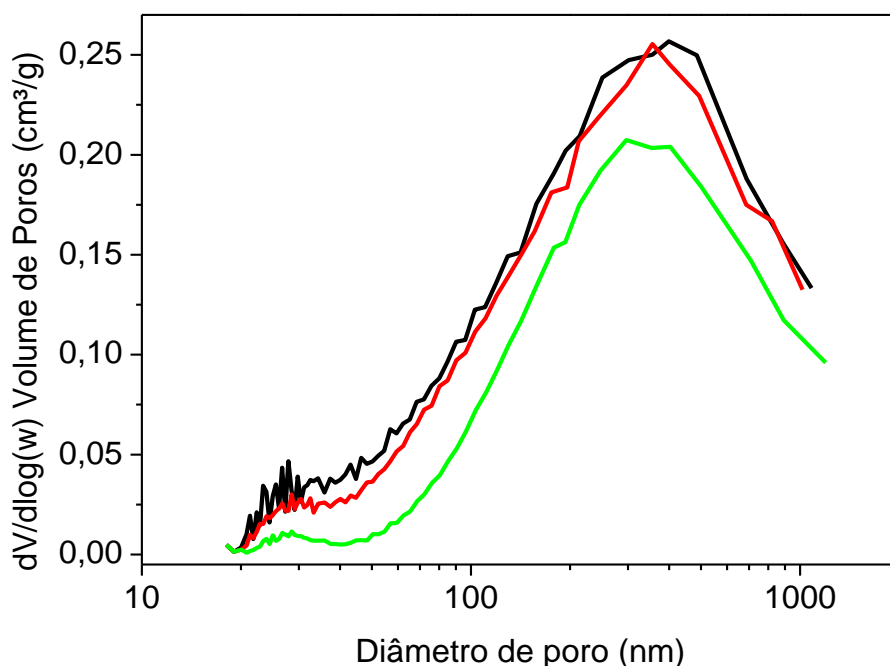
A Figura 30 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de poros dos catalisadores preparados com diferentes porcentagens de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e os valores correspondentes podem ser vistos na Tabela 19. É visto que a área específica e o volume de poros vão diminuindo (209 m<sup>2</sup>/g para 64 m<sup>2</sup>/g), o que ocorre porque o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> preenche os poros na superfície da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e, à medida que aumenta a concentração de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, menor será a área específica do suporte e conseqüentemente, o volume de poros. Liu et al. (2010) relatam que a área específica da alumina antes e após a impregnação do carbonato de potássio pode variar de 128,8 m<sup>2</sup>/g para 48,8 m<sup>2</sup>/g e observaram também que o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600 °C levou a uma maior diminuição da área específica (31,1 m<sup>2</sup>/g), porém sem afetar a atividade catalítica do catalisador na reação de transesterificação.



**Figura 30.** Distribuição de tamanho dos poros dos catalisadores com diferentes porcentagens de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (■15%, ■25%, ■35%, ■45%) impregnados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindros ocus).

No Apêndice D é mostrado o valor da área específica do catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindros ocos) testado em reação. Observou-se que a área específica é maior quando comparada com o catalisador novo. Esse aumento está relacionado com a remoção de parte de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> da superfície da  $\gamma$ -alumina, em decorrência da reação, o que justifica também a baixa atividade do catalisador após a segunda reutilização.

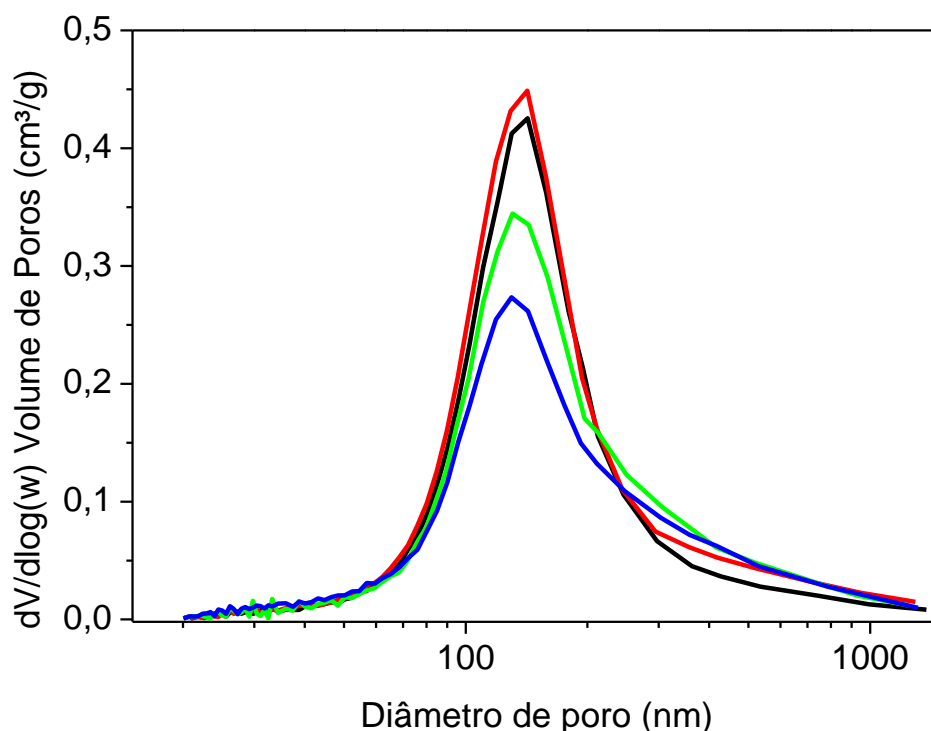
A distribuição de tamanho de poros dos catalisadores com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnados sobre a superfície de sepiolita extrudada em forma de cilindros ocos pode ser vista na Figura 31. A maioria dos poros estão entre 1-100 nm, indicando a presença de macroporos. É possível ver também uma diminuição da área específica (176 m<sup>2</sup>/g para 32 m<sup>2</sup>/g), a área é menor comparada aos catalisadores preparados com  $\gamma$ -alumina, e o tamanho dos poros vai aumentando à medida que se adiciona fase ativa.



**Figura 31.** Distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores com diferentes porcentagens de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (■15%, ■25% e ■35%) impregnados em suporte sepiolita, com formato geométrico de cilindros ocos.

A mistura da fase ativa (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), partículas magnéticas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e  $\gamma$ -alumina gerou catalisadores com área específica relativamente menor,

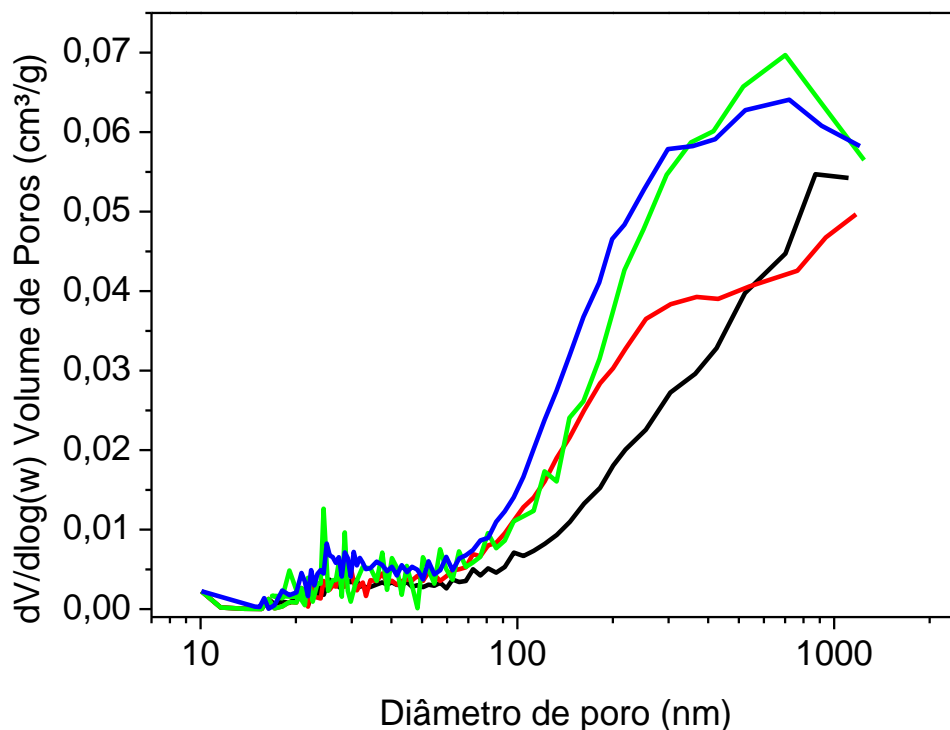
reduzindo o volume de poros, no entanto, pouco afetando o tamanho dos poros, que neste caso permaneceram em torno de 13 nm (Figura 32). As partículas magnéticas não apresentam porosidade, e também não interferem nas propriedades texturais do catalisador. Esse aumento no tamanho dos poros, pode estar relacionado com a forma em que a estrutura do catalisador foi organizada após a extrusão, uma vez que as partículas de certa forma, interferem na pressão exercida no ato de extrusão influenciando nesse aspecto.



**Figura 32.** Distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores: ■ 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, preparados por extrusão com auxílio de seringa.

Observando a Figura 33, que mostra a distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sepiolita/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é visto que os poros estão na faixa de 100 nm, houve uma redução expressiva na área específica quando comparados com os catalisadores preparados com γ-alumina, porém, à medida que a porcentagem de partículas magnéticas aumenta, a área também aumenta (6 m<sup>2</sup>/g para 12 m<sup>2</sup>/g). Neste caso, o volume de poros é muito menor, e pode ser

visto também que os catalisadores apresentam poros maiores variando de 23 a 26 nm.

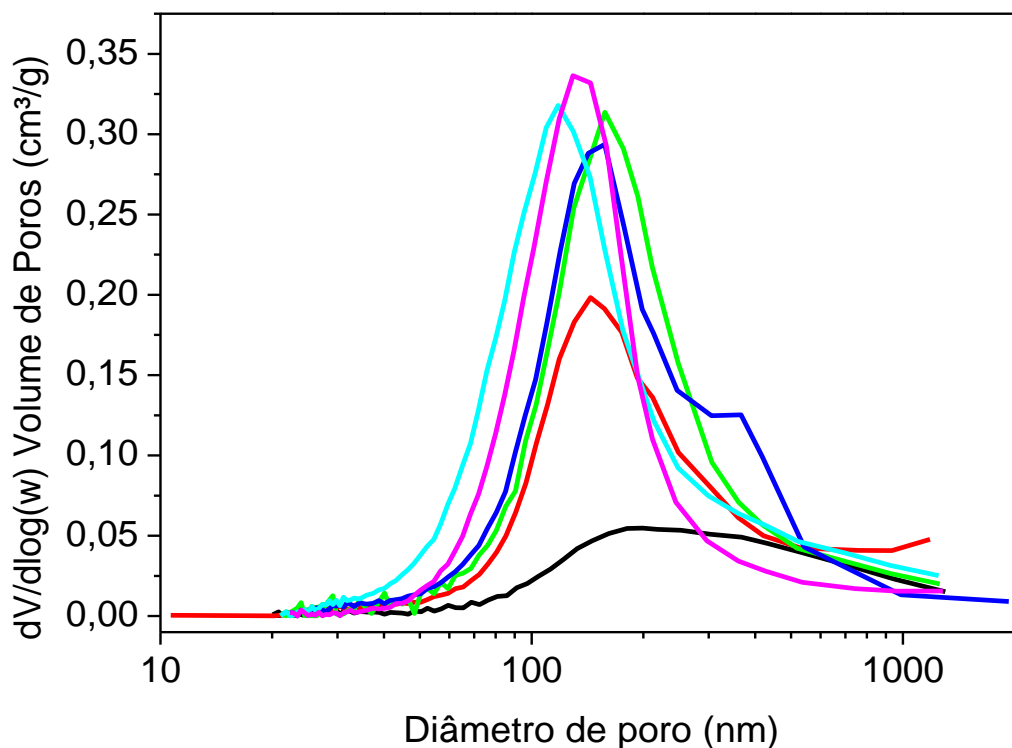


**Figura 33.** Distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores: ■ 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, preparados por extrusão com auxílio de seringa.

Como mencionado anteriormente, esses catalisadores apresentam macroporosidade, do qual foi formada provavelmente devido a uma maior ruptura das fibras das sepiolitas durante o estado de amassamento, formando um enxame mais frouxo de suas fibras (Barrera et al., 2009). A Tabela 20 mostra os resultados obtidos por porosimetria por intrusão de mercúrio, é visto que o catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita apresenta uma área total do poro de 14,1 m<sup>2</sup>/g, há uma grande diminuição da área (5,0 m<sup>2</sup>/g) após inserção de magnetita no catalisador (32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) que possui a menor porcentagem de partícula magnética, no entanto, à medida que a porcentagem de partículas aumentam, a área total dos poros dos catalisadores também

aumentam (5,0 – 11,4 m<sup>2</sup>/g), o que reforça a hipótese de que as partículas influenciam na estrutura do catalisador do catalisador.

A Figura 34 mostra a distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sepiolita com diferentes partículas magnéticas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Neste caso, foi considerado 30% de sepiolita ao suporte (γ-alumina) como um ligante permanente, nota-se que a maioria dos poros estão entre 12 e 20 nm, são mesoporos presentes na γ-alumina. As curvas de distribuição dos poros mostram também um deslocamento para região que representa poros maiores, e que está atribuído aos macroporos da sepiolita.



**Figura 34.** Distribuição e tamanho dos poros dos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sepiolita com diferentes partículas magnéticas. (■ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ■ NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ■ γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) preparados por extrusão com auxílio de seringa.



**Tabela 19.** Área específica, volume e tamanho de poros dos catalisadores preparados.

Suportes e Catalisadores	Propriedades Texturais		
	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Tamanho de poros (nm)
γ-alumina	209	0,55	9,8
Sepiolita	176	0,18	5,7
15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	0,47	14,8
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95	0,42	15,6
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	0,28	16,1
45%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /55%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64	0,31	17,3
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	--	--
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pó	--	--
15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%Sepiolita	56	0,25	17,1
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%Sepiolita	49	0,23	18,2
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	32	0,19	23,8

Tabela 19. Continuação

Catalisadores	Propriedades Texturais		
	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Tamanho de poros (nm)
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	48	0,16	13,5
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52	0,18	13,8
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	0,16	14,3
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	0,14	13,8
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	--	--	--
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6,6	0,04	24,0
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,3	0,04	23,8
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,8	0,06	26,2
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12,4	0,06	23,2
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10	0,05	21,4
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	0,14	13,1

Tabela 19. Continuação

Catalisadores	Propriedades Texturais		
	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Tamanho de poros (nm)
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28	0,11	16,2
*27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	37	0,15	16,2
**27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30	0,11	15,3
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	40	0,16	16,3
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	52	0,17	12,5

\*Catalisador preparado na seringa; \*\*Catalisador preparado por sistema com parafuso sem-fim.

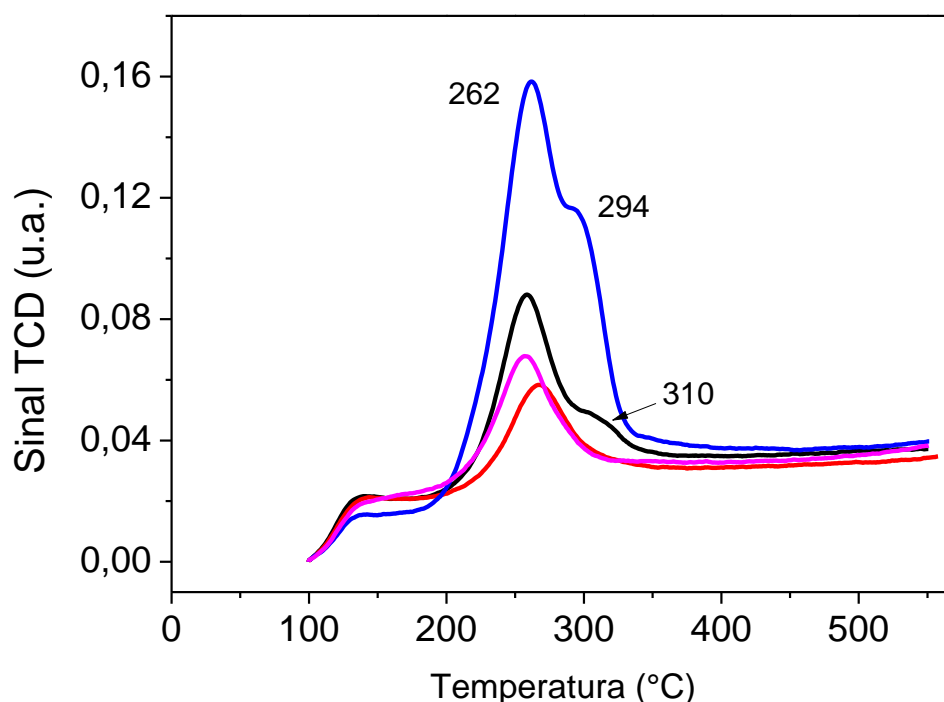
**Tabela 20.** Propriedades texturais dos catalisadores obtidas através de medidas de porosimetria por intrusão de mercúrio.

<b>Catalisadores</b>	<b>Geometria*</b>	<b>Área total do poro (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro médio do poro (nm)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	5,0	187,4	35
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	7,3	142,6	38
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/24%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	8,9	104,8	35,5
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	11,4	86,1	38,2
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	Cilindro sólido	14,1	63,2	32,7
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	55,5	13,8	33
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	47,9	14	30,2

\*Cilindros sólidos preparados por extrusão com seringa e cilindros ocios preparados por extrusão com sistema de parafuso sem-fim.

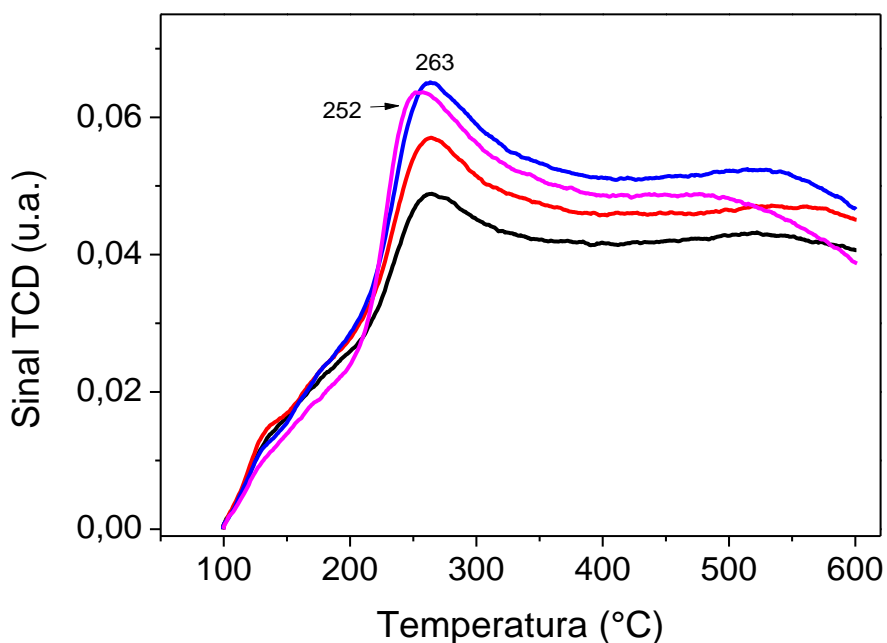
## 5.8. Quimissorção de CO<sub>2</sub> por Dessorção Térmica Programada (TPD-CO<sub>2</sub>)

A fim de avaliar a força e a proporção dos diferentes centros básicos dos catalisadores em estudo, foram realizados experimentos de dessorção térmica programada de CO<sub>2</sub> (TPD-CO<sub>2</sub>). Os perfis dos catalisadores com diferentes porcentagens de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> impregnados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostrados na Figura 35. O resultado mostra dessorção com perfis complexos, devido a presença de sítios básicos com forças diferentes. Em temperaturas baixas, ocorre a dessorção de CO<sub>2</sub> dos sítios básicos mais fracos e, em temperatura alta, a dessorção se dá a partir dos sítios básicos mais fortes (Di Cosimo et al., 1998). Na Tabela 21 estão os valores referentes a quimissorção de CO<sub>2</sub>, além das densidades dos sítios básicos dos catalisadores, que foram calculadas a partir da razão entre a quantidade total de CO<sub>2</sub> em mmol/g e a área específica do catalisador (Zimmermann, 2013).



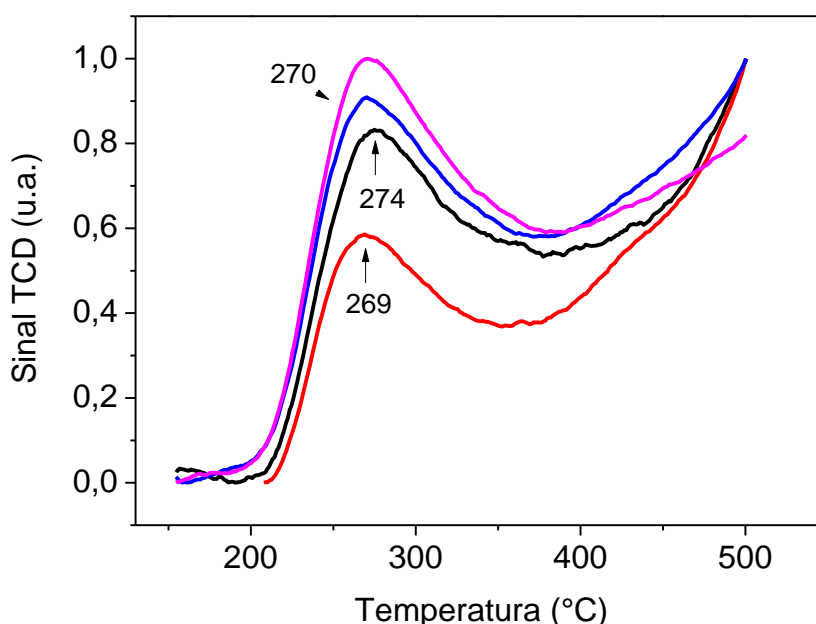
**Figura 35.** Quimissorção de CO<sub>2</sub> por TPD para os catalisadores preparados com diferentes proporções de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (■ 15%, ■ 25%, ■ 35%, ■ 45) sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dentre os catalisadores preparados com  $K_2CO_3$  e  $\gamma-Al_2O_3$ , o que contém a composição de 35% de  $K_2CO_3$  sobre 65% $\gamma-Al_2O_3$  é o mais básico, com  $4,60 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de  $CO_2$ , e uma densidade de sítios básicos de  $0,07 \text{ mmol}/\text{m}^2$ . Xie et al., (2006) prepararam uma série de catalisadores com cargas de 15-45 wt.% de  $KNO_3$  sobre  $Al_2O_3$ , e dentre esses catalisadores, o com 35% de  $KNO_3$  foi o que apresentou melhor basicidade. Os autores justificam que o excesso de  $KNO_3$  (45% de  $KNO_3$ ) enfraquece a combinação dos dois compostos, permitindo que boa parte do nitrato de potássio seja decomposta. Quando é utilizada baixa carga de  $KNO_3$  (15-25%), os locais de bases ativas são mais dispersos sobre a superfície da alumina e forte adsorção de reagente pode ocorrer em locais da superfície não reativas, no entanto, esses catalisadores podem apresentar baixa atividade catalítica por conta da baixa concentração de fase ativa. Esse comportamento também pode ser visto nesses catalisadores, pois, de fato, o catalisador 45%  $K_2CO_3$ /55% $\gamma-Al_2O_3$  é menos básico, com  $2,86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  de  $CO_2$ , e uma densidade de  $0,04 \text{ mmol}/\text{m}^2$ , concluindo que o excesso de  $K_2CO_3$  na superfície da  $\gamma$ -alumina pode de fato estar enfraquecendo a combinação dos dois compostos.



**Figura 36.** Quimissorção de  $CO_2$  por TPD dos seguintes catalisadores: ■ 32% $K_2CO_3$ /59% $\gamma-Al_2O_3$ /9% $Fe_3O_4$ ; ■ 29% $K_2CO_3$ /54% $\gamma-Al_2O_3$ /17% $Fe_3O_4$ , ■ 27% $K_2CO_3$ /50% $\gamma-Al_2O_3$ /23% $Fe_3O_4$ , ■ 25% $K_2CO_3$ /46% $\gamma-Al_2O_3$ /29% $Fe_3O_4$ .

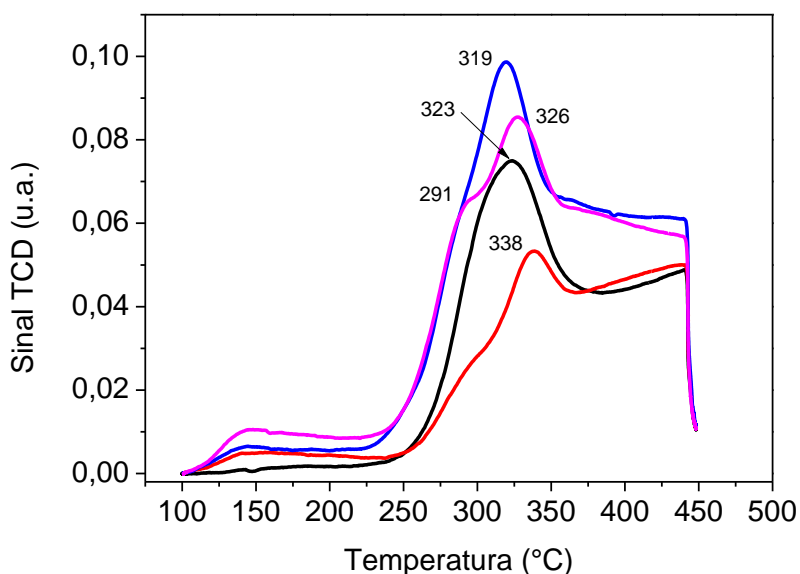
As partículas magnéticas não interferem na basicidade do catalisador (Figura 36), porém, o catalisador 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mostra ser o mais básico e com uma densidade de sítios básicos maior (0,11 mmol/m<sup>2</sup>), sendo dessorvido em 270°C. A quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido nos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sepiolita/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 37) foi menor, quando comparado aos catalisadores com γ-alumina e partículas magnéticas. Em ambos os casos, as forças básicas são consideradas moderadas, no entanto, é visto que os catalisadores preparados com sepiolita apresentam uma densidade de sítios básicos maior (0,12 - 0,06 mmol/m<sup>2</sup>).



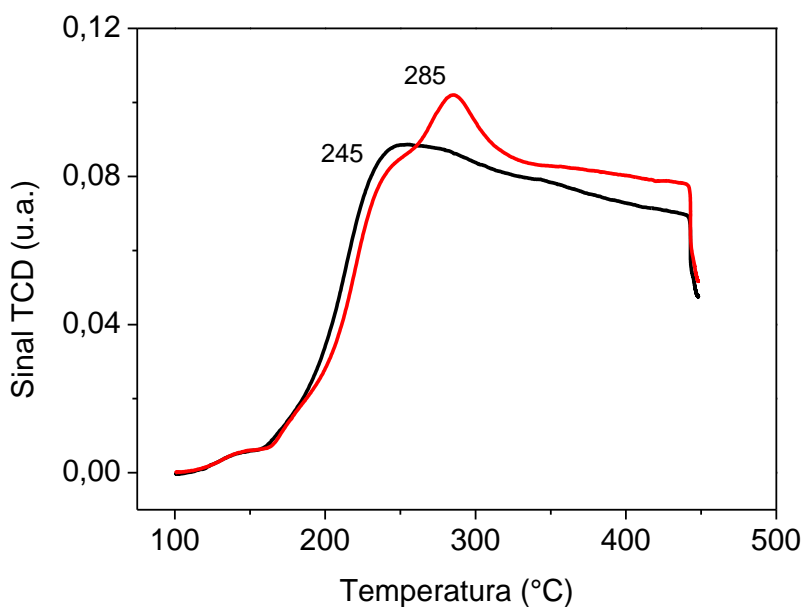
**Figura 37.** Quimissorção de CO<sub>2</sub> por TPD dos seguintes catalisadores: ■ 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ■ 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ■ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ■ 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A dessorção de CO<sub>2</sub> foi muito maior para os catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sepiolita e partículas magnéticas (Figura 38). Esses catalisadores apresentam centros básicos de forças moderadas, do qual o CO<sub>2</sub> é dessorvido quando a temperatura atinge 319 °C. Esses catalisadores também possuem uma densidade de sítios básicos relativamente alta (Tabela 21), indicando uma abundância de sítios básicos sobre a superfície do catalisador. Nota-se também que a basicidade é menor para o catalisador que contém γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A causa deste

comportamento não fica clara, porém, se acredita que a oxidação da magnetita pode ter provocado alguma alteração na basicidade do catalisador (Figura 39).



**Figura 38.** Quimissorção de  $\text{CO}_2$  por DTP dos catalisadores (cilindros sólidos) de composição  $27\%\text{K}_2\text{CO}_3/35\%\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{Sepiolita}$  e com as seguintes partículas magnéticas: ■  $23\%\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ; ■  $23\%\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; ■  $23\%\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; ■  $18\%\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 39.** Quimissorção de  $\text{CO}_2$  por DTP dos catalisadores (cilindros ocos) de composição  $27\%\text{K}_2\text{CO}_3/35\%\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/15\%\text{Sepiolita}$  e com as seguintes partículas magnéticas: ■  $23\%\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; ■  $23\%\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



Tabela 21. Quimissorção de CO<sub>2</sub> por dessorção de temperatura programada (TPD) dos catalisadores preparados.

Catalisadores	Geometria*	Basicidade (mmol.g <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> )		Total (mmol.g <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> )	Densidade dos sítios básicos CO <sub>2</sub> (mmol/m <sup>2</sup> )
		Fraco	Moderado		
		15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco		
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	--	3,67	3,67	0,04
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	0,63	3,97	4,60	0,07
45%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /55%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	--	2,86	2,86	0,04
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	3,27	3,27	0,07
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	3,39	3,39	0,06
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	3,14	3,14	0,07
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	4,50	4,50	0,11

Tabela 21. Continuação

Catalisadores	Geometria*	Forças básicas (mmol g <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> )		Total (mmol. g <sup>-1</sup> de CO <sub>2</sub> )	Densidade dos sítios básicos CO <sub>2</sub> (mmol/m <sup>2</sup> )
		Fraco	Moderado		
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	Cilindro sólido	--	--	--	--
32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	0,05	0,77	0,81	0,12
29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	0,52	0,52	0,06
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	0,68	0,68	0,06
25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	0,76	0,75	0,06
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	--	0,81	0,08
**27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	--	--	0,50	0,01
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	2,54	4,28	6,82	0,24
*27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	2,39	3,28	5,68	0,15
**27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	--	--	0,58	0,02
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	9,04	9,04	0,22
27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	--	8,39	8,39	0,17

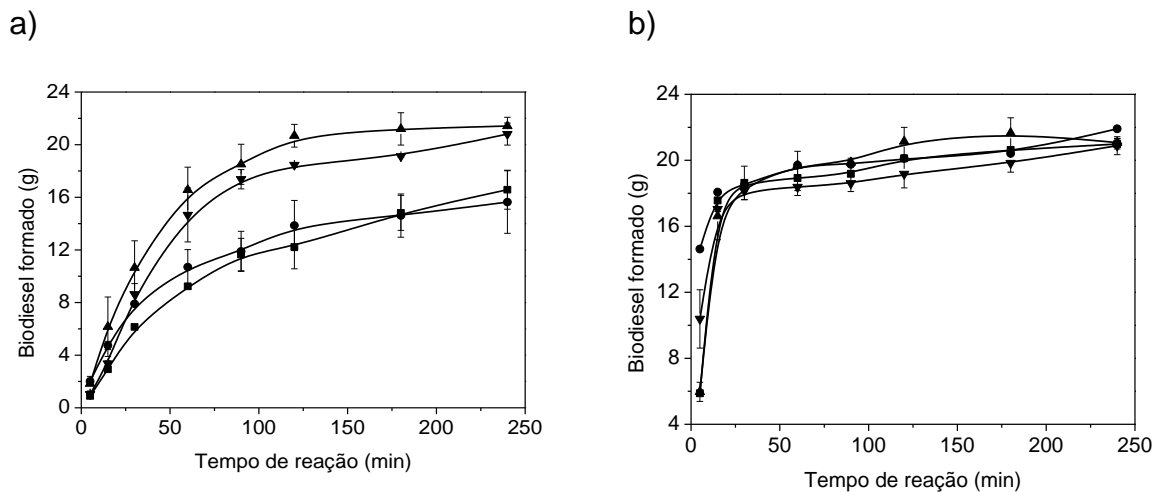
\*Cilindros sólidos preparados por extrusão com seringa e \*\*cilindros ocos preparados por extrusão com sistema de parafuso sem-fim.

## 5.9. Produção de biodiesel

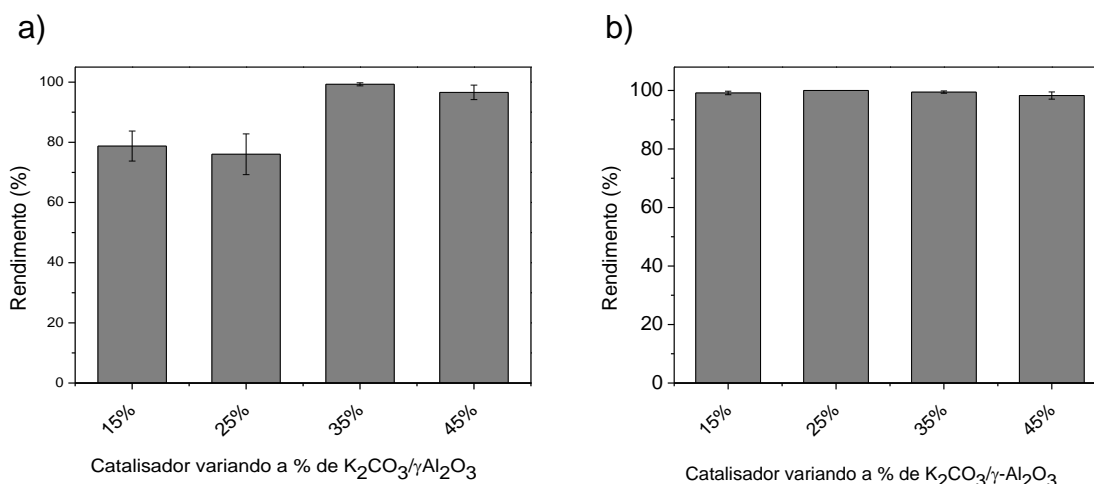
A fim de estudar o efeito da quantidade de  $K_2CO_3$  impregnado no suporte de  $\gamma$ -alumina, foram preparados uma série de catalisadores variando a carga de  $K_2CO_3$  de 15 a 45% em peso, e empregadas na reação de transesterificação do óleo de girassol através das rotas etílicas e metílicas, para fins comparativos. Os resultados da Figura 40 mostram claramente os efeitos das reações através das duas rotas de produção, e pode ser visto que são diferentes quando comparadas. Assim, a taxa inicial de transesterificação é mais rápida para a rota metílica, que reporta o dobro de conversão já nos primeiros 15 minutos de reação, porém, após 2 horas, as duas rotas se equiparam e as diferenças são diminuídas. Neste caso, 120 minutos de reação já seria o suficiente para obter elevada conversão nos dois casos.

Observando o desempenho dos catalisadores, nota-se que o catalisador com 35% de  $K_2CO_3$  sobre a  $\gamma$ -alumina reportou maior conversão, ultrapassando 98% de conversão do óleo em ésteres etílicos em 2 horas de reação, superando até mesmo o catalisador com 45% de  $K_2CO_3$ . Xie et al. (2006) avaliaram o desempenho catalítico na conversão do óleo de soja com catalisadores preparados com cargas de 15-45 wt.% de  $KNO_3$  sobre  $Al_2O_3$  e viram que o excesso de  $KNO_3$  sobre a alumina enfraquece a combinação dos dois compostos, permitindo que boa parte do nitrato de potássio seja decomposto. Quando é utilizada baixa carga de fase ativa (15-25%), as espécies ativas são mais dispersas sobre a superfície da  $\gamma$ -alumina e forte adsorção de reagente pode ocorrer em locais da superfície não reativos. Por outro lado, essa porcentagem de fase ativa faz com que o desempenho catalítico seja menor. Nesse estudo, pudemos ver o mesmo, pois os catalisadores com 15- 25 % de  $K_2CO_3$  sobre a alumina não favoreceram bons resultados catalíticos, pois apresentaram 78 e 76% de conversão, respectivamente (Figura 41). Foi possível calcular a produtividade desses catalisadores. A Tabela 22 mostra os valores referentes à produtividade (g/g h), em ésteres etílicos e a Tabela 23 para ésteres metílicos. Ao utilizar o catalisador com 35% de  $K_2CO_3$  na reação de transesterificação, a produtividade seria de 0,53 g/g h de biodiesel, uma

produtividade elevada, pois representa um valor quase máximo de conversão (98%).



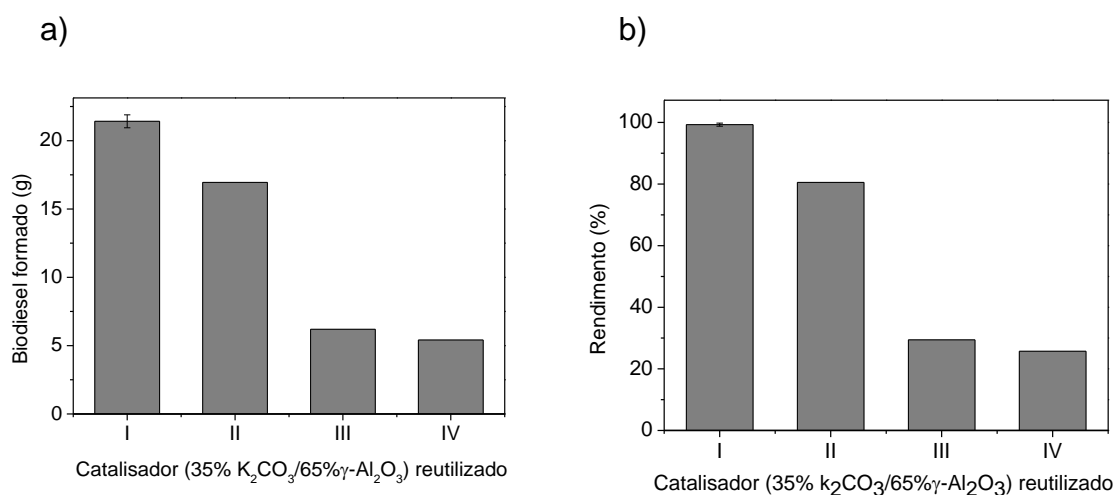
**Figura 40.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador  $K_2CO_3$  (■ 15%; ● 25%; ▲ 35%; ▼ 45%) impregnados em suporte de  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindros ocos).



**Figura 41.** Produção de biodiesel: a) pela rota etílica e b) pela metílica; ambas por transesterificação usando catalisador  $K_2CO_3$  (variando seu teor em 15%; 25%; 35%; 45%) impregnados em suporte de  $\gamma-Al_2O_3$  conformados como cilindros ocos.

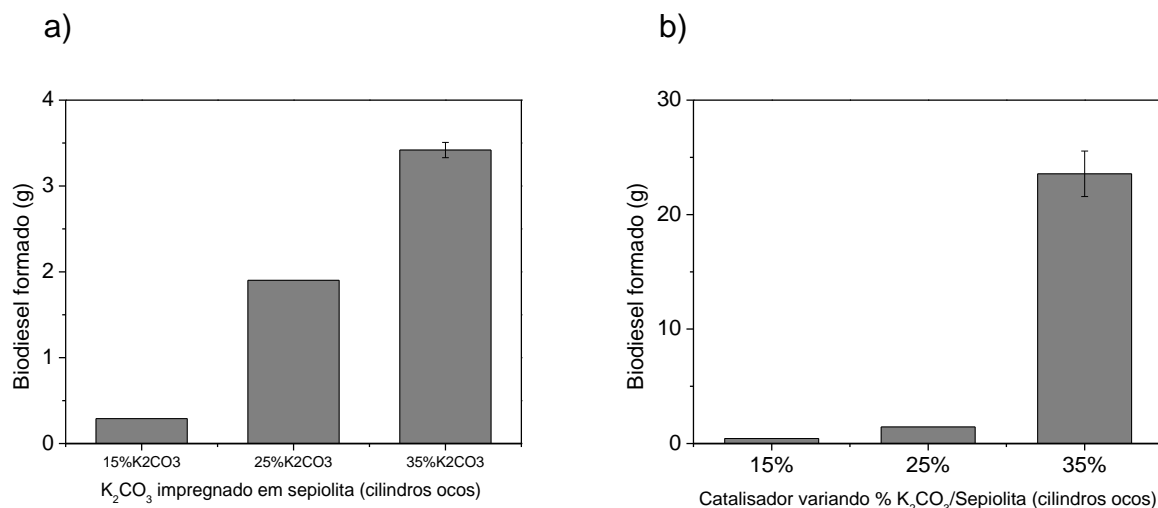
Como visto anteriormente, dos catalisadores preparados, o com composição de 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindros ocos) foi o que apresentou melhor desempenho catalítico. Neste caso, consideramos que a composição desse catalisador seria levada adiante nos estudos, mas antes, foram realizados testes para avaliar sua reusabilidade na reação de transesterificação. Após testes catalíticos, o catalisador recuperado foi lavado com solvente

(tetraidrofurano) e em seguida calcinado a 500°C por 3 horas e submetido novamente à reação com etanol. Os valores obtidos dessas reações podem ser vistos na Figura 42, onde são mostrados o biodiesel etílico formado e o rendimento. Como se observa, na primeira reação com o catalisador, uma conversão de 99,28% do óleo em ésteres etílicos foi alcançada, e, após sua primeira reutilização, foi possível converter 80% do óleo em biodiesel. Nas duas reações seguintes, fornecendo conversões relativamente baixas, abaixo dos 30% (Figura 42b), embora o desempenho catalítico tenha sido baixo, pode ser considerado satisfatório, pois Alonso et al. (2007) avaliaram a atividade catalítica do catalisador  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  em pó, e viram que após conseguir 99% de ésteres metílicos do óleo de girassol na primeira reação, a segunda caiu para 33% e, na terceira reação, 6,5% de conversão.

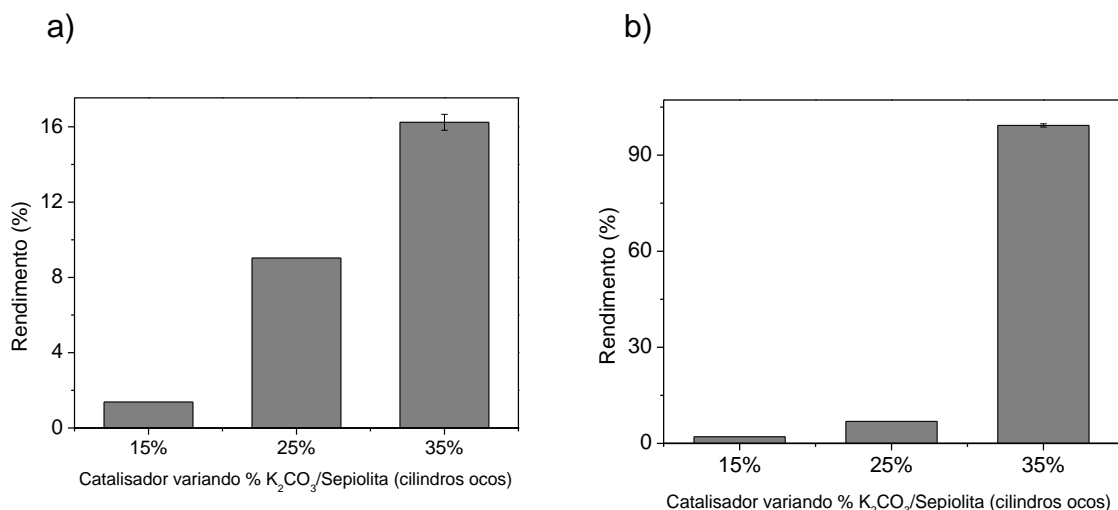


**Figura 42.** Produção de biodiesel pela rota etílica por transesterificação usando catalisador  $35\%K_2CO_3/65\%\gamma-Al_2O_3$  (cilindros ocios), reutilizado (I, II III e IV vezes).

Os catalisadores preparados pela impregnação de  $K_2CO_3$  em sepiolita não demonstraram uma boa performance catalítica (Figura 43) quando empregado etanol como álcool reagente, convertendo apenas 16% do óleo em ésteres etílicos, no entanto nas reações com metanol, a conversão foi quase completa, alcançando 99% em ésteres metílicos (Figura 44).



**Figura 43.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15%; 25%; 35%) impregnado em sepiolita (cilindros ocios).

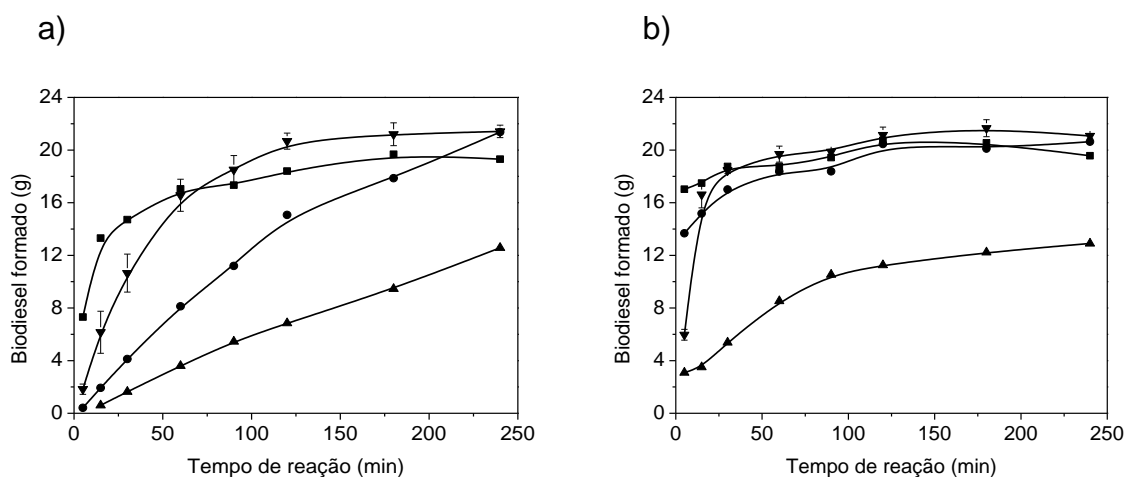


**Figura 44.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15%; 25%; 35%) impregnados em sepiolita (cilindros ocios).

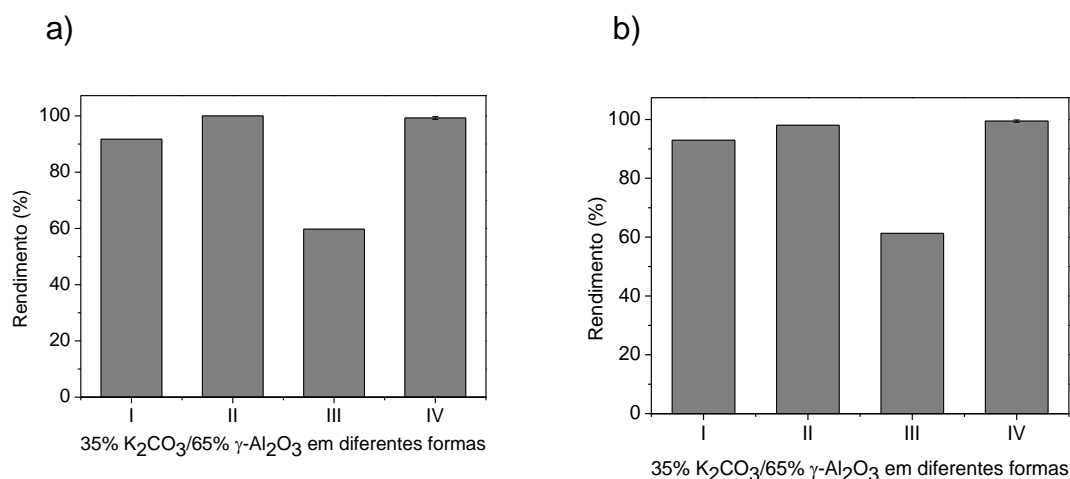
Foram testados os catalisadores 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com distintas formas de suporte e preparo, assim a Figura 45 mostra o resultado do biodiesel etílico e metílico obtido com esses catalisadores e seus respectivos rendimentos (Figura 46). Como pode ser visto, os catalisadores preparados pela impregnação da fase ativa no suporte extrudado em formato de cilindros ocios tiveram melhor desempenho catalítico (99,28% de FAEEs e 99,45% FAMEs), superando até mesmo os catalisadores em pó, e isso se justifica pelo fato de os catalisadores preparados com suporte em cilindros ocios apresentarem maior superfície de

contato com o meio reacional, levando a uma elevada conversão. O catalisador preparado pela impregnação da fase ativa no suporte em formato de cilindro sólido também apresentou elevada conversão (100% para FAEEs e 98,04 % para FAMEs), no entanto o perfil cinético é mais lento nos primeiros 60 minutos de reação, quando comparado com os catalisadores em formato de cilindros ocos que já apresentavam o dobro de conversão nesse período, o que pode estar relacionado com uma menor área de contato com o meio reacional.

Por fim, o catalisador preparado pela extrusão da fase ativa junto ao suporte (cilindros sólidos) apresentou baixa conversão (59,74% FAEEs e 61,29% FAMEs), neste caso, o fato de extrudar o carbonato de potássio junto a  $\gamma$ -alumina faz com que parte da fase ativa esteja inserida dentro da estrutura do catalisador. Sugere-se que há uma limitação difusional comprometendo dessa forma o desempenho catalítico desse catalisador. Nos casos bem-sucedidos, 120 minutos de reação seria o suficiente para alcançar a conversão quase que completa, representando uma produtividade considerável que seria de 0,50 g/g h de biodiesel, enquanto que, nos casos mal sucedidos, em 120 minutos de reação apenas 53% do óleo seria convertido, gerando uma produtividade de 0,28 g/g h de biodiesel.



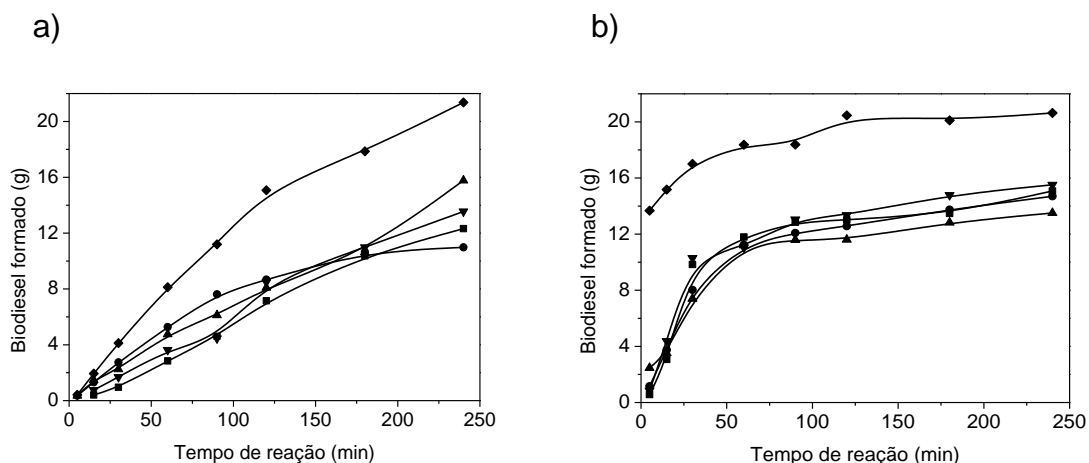
**Figura 45.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados em diferentes condições: ■ pó; ● impregnando a fase ativa no suporte em formato de cilindro sólido; ▲ fase ativa misturada com o suporte e extrudando em formato de cilindro sólido; ▼ fase ativa impregnada em suporte em formato de cilindro oco).



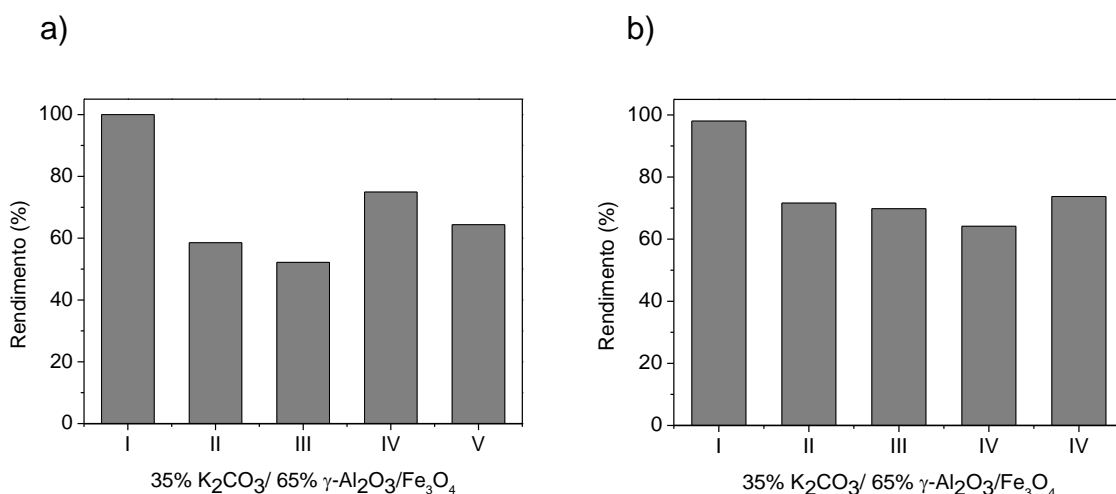
**Figura 46.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados em diferentes condições: (I) pó; (II) impregnando a fase ativa no suporte em formato de cilindro sólido; (III) fase ativa misturada com o suporte e extrudando em formato de cilindro sólido; (IV) fase ativa impregnada em suporte em formato de cilindro oco).

Os catalisadores preparados com γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e magnetita foram testados em reações de transesterificação (Figura 47). Comparando as duas rotas de produção, o perfil cinético das reações com metanol foi melhor, no entanto ambas mostraram um rendimento abaixo de 70% (Figura 48). É possível ver que a reação ocorre lentamente quando realizada por etanol, sugerindo que após 4 horas de reação ainda haveria conversão, enquanto que para metanol, após 150 minutos de reação, a conversão aparenta ser constante. Embora as partículas magnéticas não apresentem atividade catalítica, influenciam na composição do catalisador e conseqüentemente o desempenho catalítico. Além disso, o fato de extrudar o catalisador também afeta o desempenho catalítico, um fato que foi observado por Azman et al. (2014), que avaliaram o desempenho catalítico do óxido de cálcio em pó, alcançando 98 % de conversão de óleo vegetal em ésteres metílicos, e, quando prepararam o mesmo catalisador em forma de monolito, essa conversão caiu para 73,17%. Os autores argumentam que o catalisador estruturado possui canais de elevada densidade e maior área de superfície geométrica, conduzindo também a uma utilização mais eficiente do catalisador e gerando um processo mais limpo em comparação com a tecnologia convencional global.





**Figura 47.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os catalisadores: ■ 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ● 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▲ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▼ 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ◆ 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

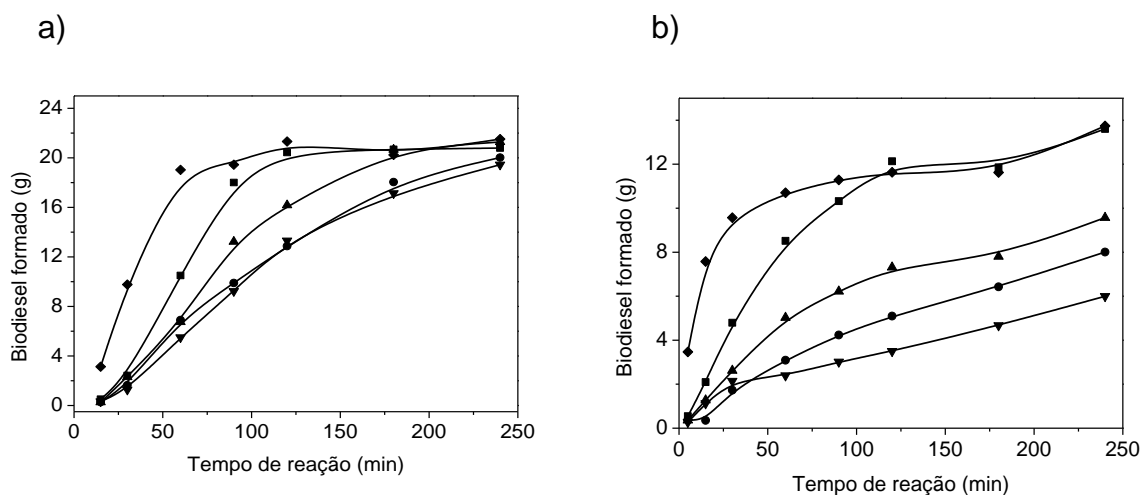


**Figura 48.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador: (I) 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (II) 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (III) 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (IV) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (V) 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

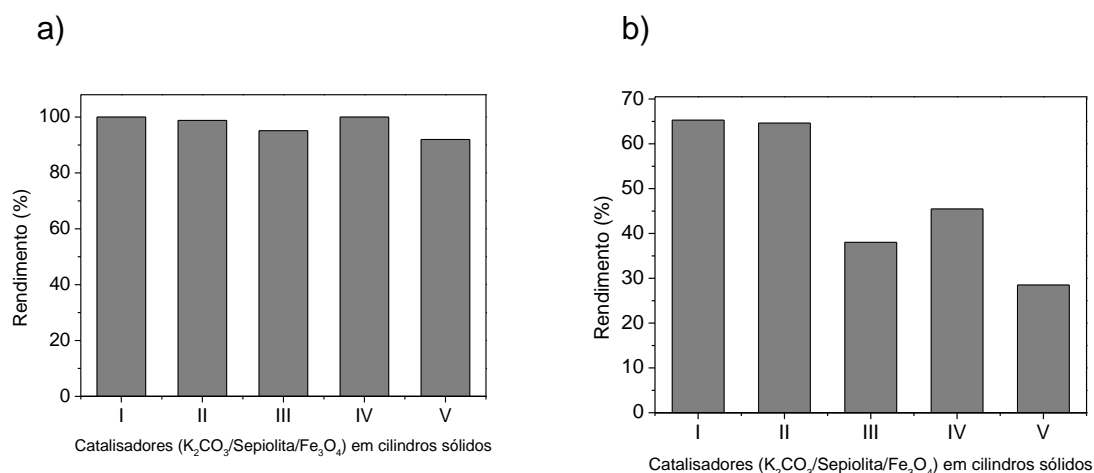
Diferentemente do que temos visto nas reações realizadas com os catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sepiolita (cilindros ocos), altas conversões foram obtidas com os catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sepiolita/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 49). Ao contrário dos casos anteriores, com esses catalisadores as reações realizadas pela rota etílica foram melhores, com conversões acima de 90% em todos os casos. Em 100 minutos de reação, quando utilizado o catalisador 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,

uma conversão de 98,8 % do óleo em ésteres etílicos havia sido alcançada. O segundo catalisador que apresentou melhor performance catalítica foi o com composição de 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cuja velocidade de reação foi mais lenta, chegando em 100% de conversão ao cabo das 4 horas de reação (Figura 50), o que também seria menos produtivo (0,40 g/g h), enquanto que o primeiro produziria 0,51 g/g h de biodiesel etílico.

A atividade catalítica foi menor quando utilizado metanol como álcool reagente. Nesse caso, o catalisador 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> teve melhor desempenho catalítico dentre os quatro, alcançando 64,65% de conversão ao cabo da reação. O que temos visto nos casos anteriores, é que a rota metílica mostra uma velocidade de reação maior em comparação à rota etílica, e a justificativa dessa velocidade ser maior, é pelo fato de o ânion metóxido possuir um caráter nucleofílico maior do que o ânion etóxido, em outras palavras, a espécie catalítica ativa é mais reativa na reação com metanol do que em etanol (Mendow et al., 2012). Porém, é possível que a etanolise tenha o mesmo comportamento (Marjanovic et al., 2010), se o óleo tiver elevada qualidade, catalisadores bem preparados e condições de reação favoráveis (Stamenković et al., 2011).

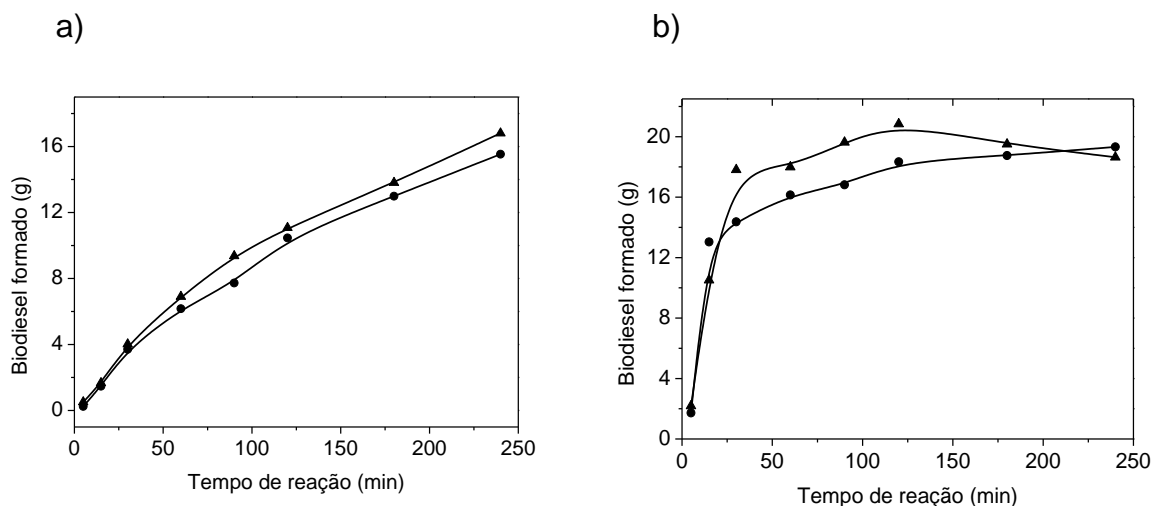


**Figura 49.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador: ■ 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ● 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▲ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▼ 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ◆ 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita.



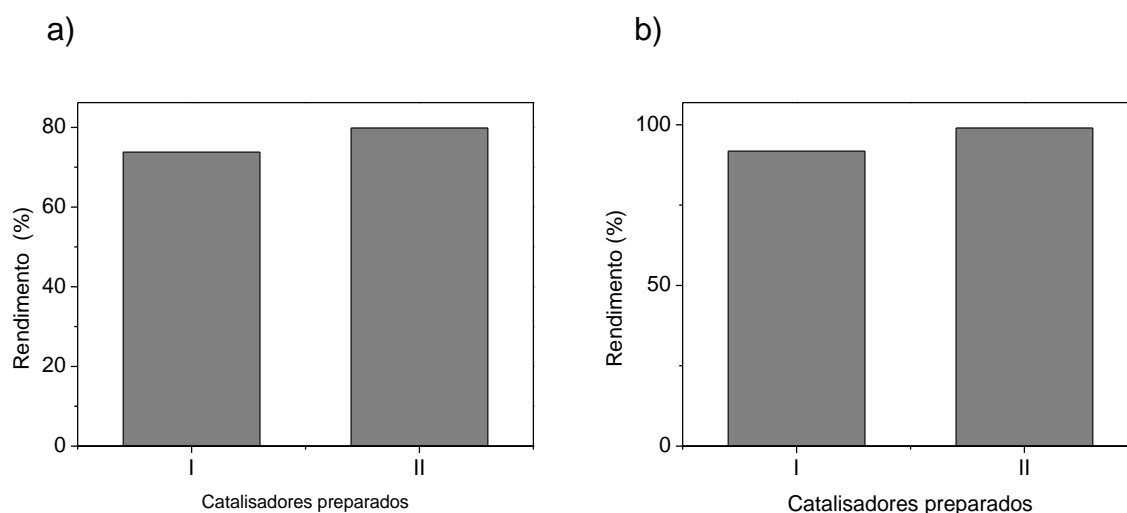
**Figura 50.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador: I- 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita; II- 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; III -29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; IV- 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; V- 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A fim de avaliar os méritos ou inconvenientes relativos no uso de sepiolita como um possível ligante permanente ao catalisador e também para melhorar a resistência mecânica, foi adicionado 30% de sepiolita à massa do suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figura 51.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os seguintes catalisadores: ● 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; ▲ 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (adição de sepiolita como ligante).

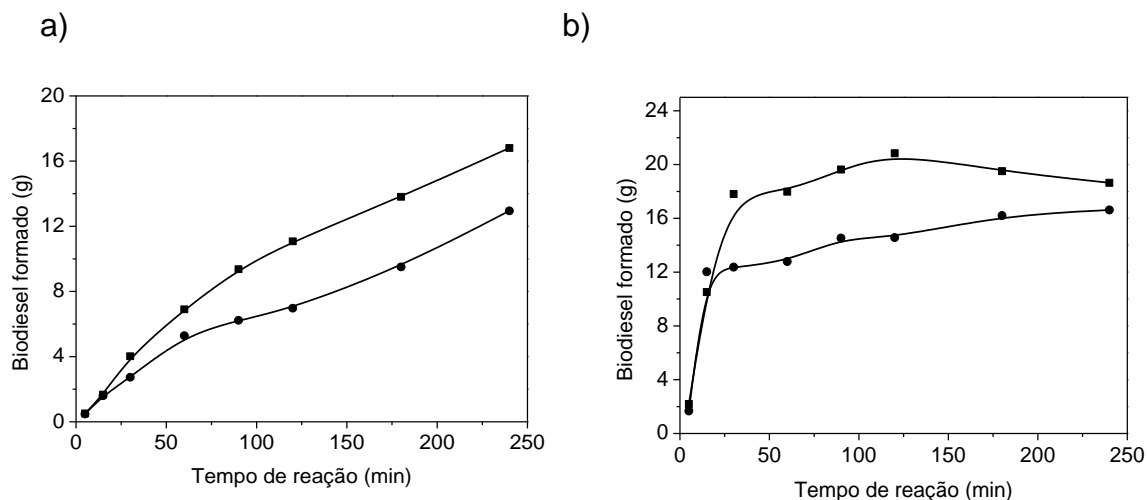
Os testes catalíticos mostraram que essa composição não afeta a o desempenho do catalisador (Figura 51), além de proporcionar melhores valores de resistência. O resultado mostra a comparação das reações de produção de biodiesel comparando os catalisadores  $27\%K_2CO_3/50\%\gamma-Al_2O_3/23\%Fe_3O_4$  e  $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita/23\%Fe_3O_4$  e como pode ser visto, o catalisador em que a sepiolita foi inserida como ligante foi o que melhor se desempenhou durante a reação, alcançando uma conversão de 79,83% em FAEEs e 98,99 FAMEs, enquanto que o primeiro catalisador alcançou uma conversão de 74,93 % de FAEEs e 64,17 % de FAMEs (Figura 52). Embora seja pouca a diferença, o catalisador  $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita/23\%Fe_3O_4$  seria mais produtivo, pois em 2 horas de reação já havia convertido mais de 50 % do óleo, enquanto que o primeiro, apenas 34 %.



**Figura 52.** Produção de biodiesel pelas rotas etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os seguintes catalisadores: (I)  $27\%K_2CO_3/50\%\gamma-Al_2O_3/23\%Fe_3O_4$ ; (II)  $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita/23\%Fe_3O_4$  (adição de sepiolita como ligante).

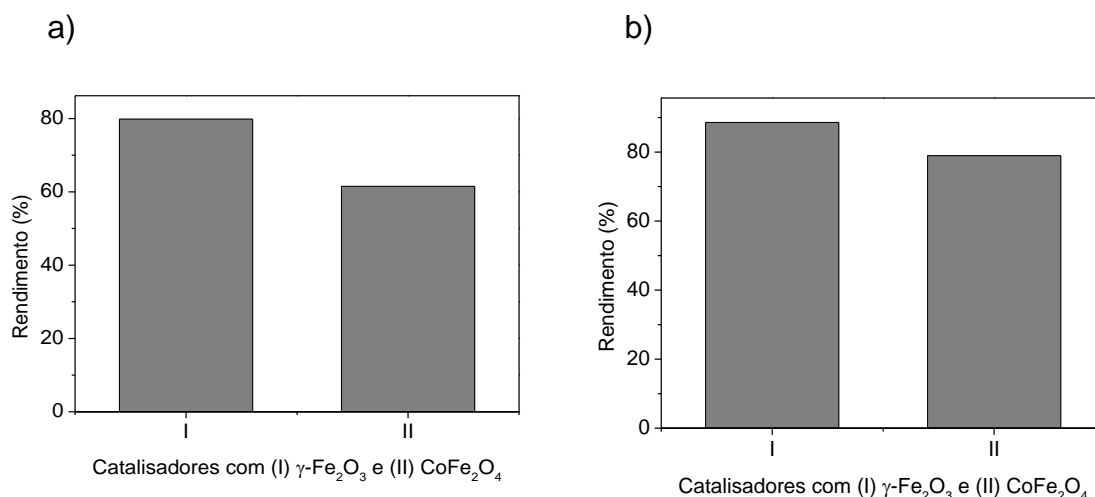
A performance dos catalisadores com distintas partículas magnéticas ( $Fe_3O_4$  e  $CoFe_2O_4$ ) e extrudados em formato de cilindros sólidos com auxílio de uma seringa, também foi avaliada e podem ser vistos na Figura 53. Neste caso, o catalisador preparado com  $Fe_3O_4$  teve melhor desempenho catalítico quando comparado com o catalisador com ferritas de cobalto. Pode-se deduzir que neste caso o processo de homogeneização dos compostos realizado manualmente pode ter contribuído para formação de catalisadores com diferenças físicas,

influenciando dessa forma no desempenho catalítico dos sistemas em comparação.



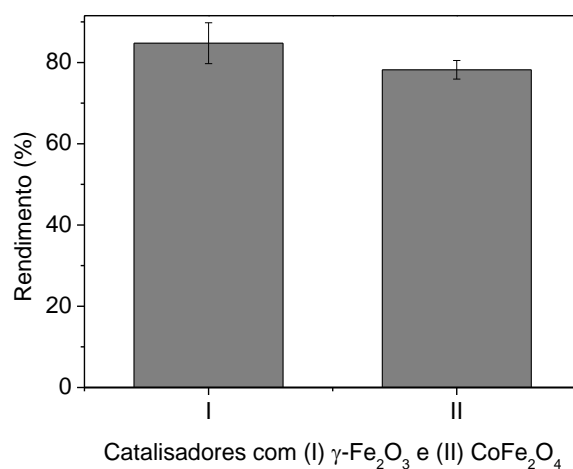
**Figura 53.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os seguintes catalisadores (I)  $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita$  e: ■  $23\%Fe_3O_4$ ; ●  $23\%CoFe_2O_4$  em formato de cilindros sólidos.

O catalisador  $27\%K_2CO_3/50\%\gamma-Al_2O_3/23\%Fe_3O_4$  (cilindro sólido) foi o que apresentou melhor desempenho, convertendo 79,83% do óleo em ésteres etílicos e 88,57% em ésteres metílicos, enquanto que o catalisador ( $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita/23\%CoFe_2O_4$  - cilindro sólido) foi menos ativo, convertendo 61,50 % e 78,96%, respectivamente (Figura 54).



**Figura 54.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os seguintes catalisadores: (I)  $27\%K_2CO_3/35\%\gamma-Al_2O_3/15\%Sepiolita$  e: (I)  $23\%Fe_3O_4$ ; (II)  $23\%CoFe_2O_4$  em formato de cilindros sólidos

Quando avaliado o desempenho dos mesmos catalisadores, no entanto, com formato de cilindros ocos, o desempenho catalítico desses sistemas foi de 84,75 e 78,21% de ésteres etílicos, respectivamente (Figura 55). Isso mostra que as partículas magnéticas não influenciam na atividade do catalisador, e pode-se concluir que o processo de preparo da massa na amassadora e extrusão em sistema de parafuso sem-fim é mais eficiente do que o processo manual de preparo, resultando na padronização dos catalisadores em comparação, o que de certa forma reflete na performance catalítica.



**Figura 55** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando os catalisadores: (I) 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35%γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15% Sepiolita e: (I) 23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (II) 23% CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formato de cilindros ocos.

A influência da razão molar entre óleo: álcool (1:6; 1:9 e 1:12) na transesterificação do óleo de girassol com catalisador 35% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi avaliada (Figura 56). Os resultados mostram claramente que os efeitos dessa variável são muito diferentes nas duas reações, quando consideradas reações relativamente curtas, sendo reduzidas quando a conversão final é atingida. Assim, a velocidade inicial de transesterificação é muito mais rápida para a rota metílica, que reporta o dobro de conversão já nos primeiros 15 minutos de reação, quando comparado com a rota etílica. Pode ser visto que 120 minutos de reação já seria o suficiente para obter elevada conversão de óleo em biodiesel metílico utilizando razão molar de 1:12. No entanto, razões mais baixas de óleo: metanol (1:6 e 1:9) não alcançariam 100% de conversão, permanecendo em 80 e 90% respectivamente (Figura 57).

**Tabela 22.** Formação de biodiesel etílico, com os seguintes parâmetros: razão molar de óleo: álcool de (1:12), temperatura de 78°C, agitação em 600 rpm e 4 horas de reação.

Nº	Catalisadores	Geometria	Rendimento* 4h (%)	Rendimento** 2h (%)	Produtividade*** (g/g h)
1	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	78,75±1,05	58,04±1,17	0,305
2	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	74,29±1,68	65,82±1,35	0,345
3	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	99,28±0,47	97,06±0,61	0,515
4	45%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /55%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	96,60±0,84	87,68±0,19	0,46
5	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	100	71,60	0,375
6	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pó	91,73	87,41	0,46
7	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%Sepiolita	Cilindro oco	1,38	--	0,005
8	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%Sepiolita	Cilindro oco	9,03	--	0,045
9	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	Cilindro oco	16,24	--	0,085
10	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	59,74	32,53	0,17
11	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	58,54	33,97	0,18
12	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	52,18	41,19	0,215
13	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	74,93	38,44	0,2

14	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	64,37	40,35	0,21
15	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	Cilindro sólido	100	96,16	0,53
16	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	74,29	65,82	0,51
17	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	95,10	61,16	0,32
18	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	100	76,86	0,40
19	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	92,40	63,26	0,33
20	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	79,83	52,62	0,27
21	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	84,75	--	0
22	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	61,50	33,12	0,17
23	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	78,21	--	0

\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 4h.

\*\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 2h.

\*\*\*Produtividade foi definida como a massa de biodiesel formado por massa de óleo para 2 h de reação (g/g h).



**Tabela 23.** Produção de biodiesel metílico, com os seguintes parâmetros: razão molar de óleo: álcool de (1:12), temperatura de 65°C, agitação em 600 rpm e 4 horas de reação.

Nº	Catalisadores	Geometria	Rendimento* 4h (%)	Rendimento** 2h (%)	Produtividade*** (g/g h)
1	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	99,14±0,21	95,58±0,07	0,5
2	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	100	95,55±	0,5
3	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	99,45±0,18	98,20±0,60	0,53
4	45%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /55%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	98,26±0,54	91,03±0,84	0,48
5	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	98,04	97,20	0,51
6	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pó	98,50	92,96	0,52
7	15%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /85%Sepiolita	Cilindro oco	2,07	--	--
8	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /75%Sepiolita	Cilindro oco	6,87	--	--
9	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65%Sepiolita	Cilindro oco	99,28	--	--
10	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro sólido	61,29	53,49	0,28
11	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	71,61	61,83	0,325
12	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	69,82	59,70	0,315
13	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	64,17	55,15	0,29

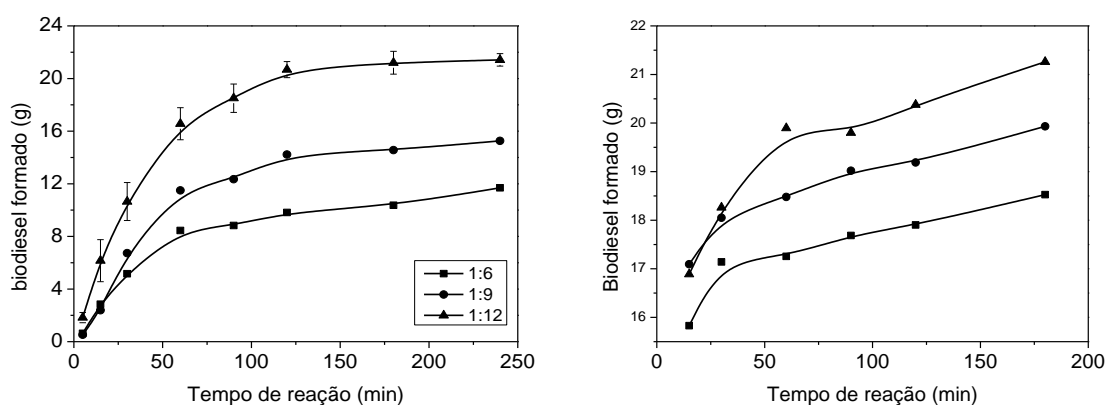
14	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	73,73	63,44	0,34
15	35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /65% Sepiolita	Cilindro sólido	65,28	55,27	0,29
16	32%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /59%Sepiolita/9%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	64,62	57,65	0,3
17	29%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /54%Sepiolita/17%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	38,03	24,22	0,12
18	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /50%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	45,46	34,75	0,18
19	25%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /46%Sepiolita/29%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	28,49	16,63	0,08
20	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita/23%Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	88,57	98,99	0,52
21	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23% $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cilindro oco	--	--	0
22	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	78,96	69,19	0,36
23	27%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /35% $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /15%Sepiolita /23%CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro oco	--	--	0

\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 4h.

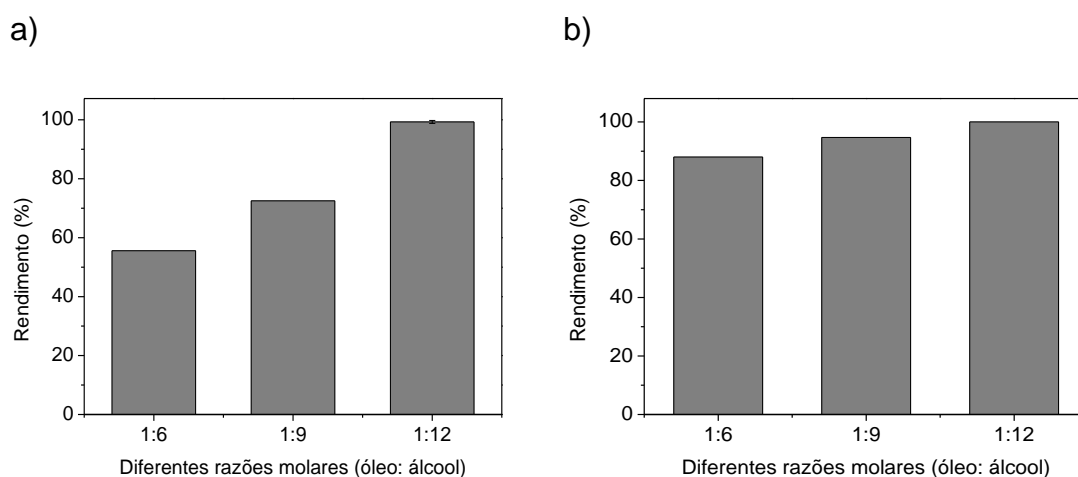
\*\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 2h.

\*\*\*Produtividade foi definida como a massa de biodiesel formado por massa de óleo para 2 h de reação (g/g h).

As reações produzidas pela rota etílica mostram que a curva de conversão do óleo em função do tempo é mais lenta quando comparada com as curvas da rota metílica. Similarmente ao caso das reações com metanol, na rota etílica o excesso de álcool favorece melhor conversão, e vemos que 120 minutos de reação já seria o suficiente para atingir o máximo de conversão. No entanto, diferentemente da rota metílica, razões molares entre óleo e álcool de 1:6 e 1:9 não seriam suficientemente adequadas para atingir conversões elevadas (55 e 72%, respectivamente), enquanto que 1:12 fornece 99% em 120 minutos (Figuras 56 e 57).



**Figura 56.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindro oco) e razões molares óleo: álcool: ■ 1:6; ● 1:9; ▲ 1:12.



**Figura 57.** Produção de biodiesel pela rota etílica (a) e metílica (b) por transesterificação usando catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindro oco) e razões molares 1:6; 1:9; 1:12).

A Tabela 24 mostra os dados da produtividade do catalisador testados nas reações com diferentes razões molares entre óleo: álcool. Na reação com etanol, pode ser visto que, a produtividade aumenta gradativamente à medida que a razão molar aumenta (0,24; 0,35 e 0,51 g/g h), sugerindo que a razão molar de 1: 12 seria a melhor opção para as reações. No caso das reações com metanol, o fato de variar a razão molar não afeta a produtividade da reação (0,44; 0,47 e 0,49 g/g h). Embora seja muito pequena a diferença, nesse caso, a razão molar de 1: 12 também seria a melhor opção.

Os catalisadores mássicos desenvolvidos nesse estudo, preparados por extrusão, foram atrativos em virtude dos resultados observados. Os poucos estudos reportados na literatura tratando de catalisadores monolíticos se referem a sistemas preparados por impregnação da fase ativa no suporte. Por exemplo, Reyero et al. (2013) prepararam um catalisador monolítico revestindo monolitos metálicos (Fecralloy®) com hidrotalcitas, e com ajuda de um aglutinante preparado com sepiolita e metanol, conseguiram aderir 96% da fase ativa no suporte. Os autores argumentam que o efeito positivo da sepiolita sobre a aderência está relacionado com a natureza fibrosa e sua capacidade de reticulação com as partículas de hidrotalcitas. No entanto, o catalisador apresentou um rendimento relativamente baixo (62-77%) mesmo após 10 horas de reação, o que foi causado pelo efeito negativo da sepiolita, que neutralizou parcialmente os sítios básicos das partículas de hidrotalcitas.

Xu et al. (2015) prepararam um catalisador monolítico, depositando Ca-Mg-Al sobre a superfície cerâmica de um monolito inerte, e usaram como componente de fase ativa fluoreto de potássio. Para a reação de produção de biodiesel, foi investigado os efeitos da temperatura de reação, quantidade de catalisador e velocidade de circulação no reator. Sob as melhores condições, o catalisador converteu 91,7% do óleo em biodiesel.

Diante dos casos apresentados, e de outros que podem ser vistos na Tabela 5 (Tópico 2.7), pode-se dizer que esses catalisadores estão com atividade catalítica considerável, e podem ser bons candidatos a serem avaliados para a produção de biodiesel em reator assistido com campo eletromagnético, que é uma atividade a ser desenvolvida em trabalhos futuros.

**Tabela 24.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65% $\gamma$ - $Al_2O_3$  com geometria de cilindro oco para razões molares de óleo: álcool de 1:6, 1:9 e 1:12 sob 600 rpm em 4 h de reação.

Parâmetros de reação		Produção de biodiesel		
Razão molar (óleo: álcool)	Temperatura (°C)	Rendimento* 4h (%)	Rendimento** 2h (%)	Produtividade*** (g/g h)
Óleo de girassol: etanol (1:6)	78	55,56	46,66	0,24
Óleo de girassol: etanol (1:9)	78	72,52	67,55	0,35
Óleo de girassol: etanol (1:12)	78	99,28	97,06	0,51
Óleo de girassol: metanol (1:6)	65	88,01	85,05	0,49
Óleo de girassol: metanol (1:9)	65	94,69	91,16	0,47
Óleo de girassol: metanol (1:12)	65	100	96,81	0,44

\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 4h.

\*\*Rendimento foi definido como a quantidade de biodiesel formado em relação à massa teórica total de biodiesel esperado de óleo de girassol em 2h.

\*\*\*Produtividade foi definida como a massa de biodiesel formado por massa de óleo para 2 h de reação (g/g h).

## 6. Conclusões

- Nesse trabalho, foi estudada a produção de biodiesel por transesterificação do óleo de girassol usando catalisadores heterogêneos com e sem propriedades magnéticas e com diferentes geometrias, de forma satisfatória.
- Os melhores resultados para os sistemas sem propriedades magnéticas foram obtidos quando 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita foram usados como catalisadores em meio reacional com razão óleo: álcool 1:12, pois o rendimento e a produtividade de formação de biodiesel etílico foram superiores a 99% e 0,5 g/g h, respectivamente.
- A fim de encontrar a melhor opção para aplicações futuras em reator assistido por campo eletromagnético, 5 tipos de partículas magnéticas foram preparados, dos quais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> alcançaram uma magnetização de saturação da ordem de 60,24 e 49,82 emu/g e, conseqüente, apresentaram melhor desempenho para esta finalidade.
- A incorporação de partículas magnéticas nos derivados catalíticos resultou em uma redução do rendimento de formação de biodiesel etílico. Contudo, os melhores resultados nestes casos foram observados quando 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%/Sepiolita9%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi usado, alcançando rendimento e produtividade de formação de biodiesel etílico de 74,29% e 0,51 g/gh, respectivamente.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

- Os derivados catalíticos com propriedades magnéticas serão avaliados em reator assistido com campo eletromagnético para discriminar sua possível contribuição na redução das limitações difusionais de calor e massa imposta ao sistema e ao mesmo tempo facilitar a estratégia de reuso do catalisador.

## 8. Referências Bibliográficas

- Augusto, P.A., Castelo-Grande, T., Estevéz, A.M., Barbosa, D., Rodríguez, M.J., Álvaro, A., Sánchez, J., (2008). Magnetically Stabilized and Fluidized Beds: Heat and Mass Transfer. *Defect and Diffusion Forum*. 273-276, 46 – 51.
- Alonso, D.M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Poves, M.D.Z., Granados, M.L., (2007) Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, 8: 2080 – 2086.
- Alcañiz-Monge, J., Trautwein, G., Marco-Lozar, J.P., (2013). Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. *Applied Catalysis A: General*, 468: 432 – 441.
- Algoufi, Y.T., Akpan, U.G., Asif, M., Hameed, B.H., (2014). One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 487: 181 – 188.
- Alhassan, F.H., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y.H., (2015). Synthesis of waste cooking oil-based biodiesel via effectual recyclable bi-functional Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> nanoparticle solid catalyst. *Fuel*, 142: 38 – 45.
- Alves, M.M., Medeiros, F.C.M., Sousa, M.H., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., (2014). Cadmium and Tin Magnetic Nanocatalysts Useful for Biodiesel Production. *Journal Brazilian Chemistry Society*, 25: 2304 – 2313.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), 2017. Biocombustíveis (accessado 01.03.17) <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), 2017. Dados Estatísticos (accessado 01.03.17) <http://www.anp.gov.br/www.anp/dados-estatisticos>.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), 2017. Boletim mensal da produção de biodiesel para Janeiro



- 2017(accessado01.03.17) <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2386-boletim-mensal-do-biodiesel>
- Anwar, A., Garforth, A., (2016). Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. *Fuel*, 173: 189 – 208.
- Arelaro, A.D., (2008) Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas. Dissertação, Instituto de Física-Universidade de São Paulo, 97 pag. São Paulo, 2008.
- ASTM D 4179/82 – Test Method for Single Pellet Crush Strength of Firmed Catalyst Shapes.
- Azman, S.R., Ismail, M., Kadhum, A.A.H., Yaakob, Z., (2014). The performance of monolithic structured calcium oxide for biodiesel. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering (IJAME)*, 10: 1959 – 1970.
- Baoning, Z., Xiangkun, M., Xuhong, M., Xiaoxin, Z., (2013). Magnetically stabilized bed reactors. *Chinese Journal of Catalysis*, 34: 61 – 68.
- Baumgartner, J., Bertinetti, L., Widdrat, M., Hirt, A.M., Faivre, D., (2013). Formation of Magnetite Nanoparticles at Low Temperature: From Superparamagnetic to Stable Single Domain Particles. *PLOS ONE*, 8(3): e57070.
- Balaji, G., Gajbhiye, N.S., Wilde, G., Weissmuller, J., (2002). Magnetic properties of  $MnFe_2O_4$  nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242 - 245: 17 – 620.
- Batistella, L., Lerin, L.A., Brugnerotto, P., Danielli, A.J., Trentin, C.M., Popiolski, A., Treichel, H., Oliveira, J.V., de Oliveira, D., (2012) Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system. *Ultrason Sonochem*, 19: 452 – 458.
- Barrera, A., Muramatsu, K., Viveros, T., Gómez, S., Montoya, J.A., del Angel, P., Pérez, G., Campa-Molina, J., (2009). Influence of the type of sepiolite on the modification of the pore-size distribution in  $\gamma-Al_2O_3$  supports. *Applied Clay Science*, 42: 415 – 421.
- Barret, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. *Journal of the American Chemical Society*, 73: 373 – 379.

- Barrichelo, N.J., Faro, A. da C. Jr., (1995) Caracterização de catalisadores. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 111 páginas.
- Basha SA, Gopal KR, Jebaraj S (2009) A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13: 1628 – 1634.
- Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichal, C., Bunyakiat, K., (2009). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*, 145: 468 – 474.
- BiodieselBr, (2007). O que é o Biodiesel? < <https://www.biodieselbr.com/biodiesel.htm> > Acessado em junho de 2017.
- Boro, J., Konwar, L.J., Thakur, A.J., Deka, D., (2014). Ba doped CaO derived from waste shells of *T. striatula* (TS-CaO) as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 129: 182 – 187.
- Boz, N., Degirmenbasi, N., Dihan M. Kalyon, D.M., (2013). Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 138–139: 236 – 242.
- Boz, N., Degirmenbasi, N., Kalyon, D.M., (2009). Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano-g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 590 – 596.
- Budzianowski, W.M., 2016. A Review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 54, 1148 – 1171.
- Blanco, J., Avila, P., Blas, J.M.R., (1997). Sistemas catalíticos para la eliminación de NO<sub>x</sub>. Libro: *Ingeniería Química A*, 334: 139 – 146.
- Blanco, J., Yates, M., Avila, P., Bahamonde, A., (1994). Characterization of alumina: sepiolite monoliths for use as industrial catalyst supports. *Journal of Materials Science*. 29: 5927 – 5933.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., E. Teller, E., (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of American Chemical Society*, 60: 309 – 319.
- Björk, E.M., Militello, M.P., Tamborini, L.H., Rodriguez, R.C., Planes, G.A., Acevedo, D.F., Moreno, M.S., Odéna, M., Barbero, C.A., (2017). Mesoporous silica and carbon based catalysts for esterification and

- biodiesel fabrication - The effect of matrix surface composition and porosity. *Applied Catalysis A: General*, 533: 49 – 58.
- Cardona, C.A., Sánchez, Ó.J., (2007). Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98: 2415 – 2457.
- Celis, J.A., O. F. Mejía, O.F.O., Cabral-Prieto, A., García-Sosa, I., Derat-Escudero, R., Saitovitch, E.M.B., Camarena, M.A., (2017). Synthesis and characterization of nanometric magnetite coated by oleic acid and the surfactant CTAB Surfactant coated nanometric magnetite/maghemita. *Hyperfine Interact*, 238: 43 – 58.
- Ciconini, G., Favaroa, S.P., Roscoe, R., Miranda, C.H.B., Tapeti, C.F., Miyahira, M.A.M., Bearari, L., Galvani, F., Borsato, A.V., Colnago, L.A., Naka, M.H., (2013). Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Industrial Crops and Products*, 45: 208 – 214.
- Contran, N., Chessa, L., Lubino, M., Bellavite, D., Roggero, P.P., Enne, G., (2013). State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: from sowing to biodiesel and by-products. *Industrial Crops and Products*, 42: 202 – 215.
- Cubides-Roman, D.C., Pérez, V.H., de Castro, H.F., Orrego, C.E., Giraldo, O.H., Silveira, E.G., David, G.F., (2017). Ethyl esters (biodiesel) production by *Pseudomonas fluorescens* lipase immobilized on chitosan with magnetic properties in a bioreactor assisted by electromagnetic field. *Fuel*, 196: 481 – 487.
- Chang, B., Li, Y., Guo, Y., Yang, B., (2016). Simple fabrication of magnetically separable mesoporous carbon sphere with excellent catalytic performance for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60: 241 – 246.
- Chen, G., Liu, J., Yao, J., Qi, Y., Yan, B., (2017). Biodiesel production from waste cooking oil in a magnetically fluidized bed reactor using whole-cell biocatalysts. *Energy Conversion and Management*, 138: 556 – 564.
- Chen, G., Shan, R., Shi, J., Liu, C., Yan, B., (2015). Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. *Energy Conversion and Management*, 98: 463 – 469.

- Chen, Y., Huang, Y., Lin, R., Shang, N., (2010). A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresource Technology*, 101: 668 – 673.
- Dai, Y.M., Kao, I., Chen, C.C., (2017). Evaluation the optimum operating parameters of biodiesel production process from soybean oil using the  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  catalyst. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70: 260 – 266.
- Dai, Y.M., Chen, K.T., Wang, P.H., Chiing-Chang Chen, C.C., (2016). Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate. *Advanced Powder Technology*, 27: 2432 – 2438.
- Dantas, J., Raiane, Santos, J.R.D., Cunha, R.B.L., Kiminami, R.H.G.A., Costa, A.C.F.M., (2013). Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters. *Materials Research*, 16: 625 – 627.
- Da Rós, P.C.M., Silva, W.C., Grabauskas, D., Perez, V.H., de Castro, H.F., (2014). Biodiesel from babassu oil: characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. *Industrial Crops and Products*, 52: 313 – 320.
- Da Rós, P.C.M., Freitas, L., Perez, V.H., de Castro, H.F., (2013). Enzymatic synthesis of biodiesel from palm oil assisted by microwave irradiation. *Bioprocess Biosyst Eng*, 36: 443 – 451.
- da Silva, J.C.T., Gondim, A.D., Galvão, L.P.F.C., Evangelista, J.P.C., Araujo, A.S., Fernandes Jr, V.J., (2015). Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis ( $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119: 715 – 720.
- Da Silva, N.L., Martinez, E.L., Rios, L.F et a.,l (2012) Comparative study of simulations and experimental results of biodiesel production using two types of reactive distillation columns. In: Bogle IDL, Fairweather M (eds) *Computer Aided Chemical Engineering*, vol 30. Elsevier, Amsterdam, pp 107–111
- Da Silva, de N.L., Garnica, J.A.G., Batistella, C.B., Maciel, M.R., Maciel Filho, R., (2011) Use of experimental design to investigate biodiesel production by

- multiple-stage Ultra-Shear reactor. *Bioresource Technology*, 102: 2672 – 2677.
- Day, J.P., Kruse, N., Frennet, A., Bastin, J.M., (1997). Fourth International Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, Bruxelles, Preprints, 1: 1 – 179.
- Degirmenbasi, N., Boz, N., Kalyon, D.M., (2014). Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151: 147 – 156.
- Demirbas, A., (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50: 14 – 34.
- Dias, A.P.S., Bernardo, J., Felizardo, P., Correia, M.J.N., (2012). Biodiesel production by soybean methanolysis over SrO/MgO catalysts. The relevance of the catalyst granulometry. *Fuel Processing Technology*, 102: 146 – 155.
- Di Cosimo, J.I., Apesteguia, C.R., (1998). Study of the catalyst deactivation in the base catalyzed oligomerization of acetone. *Journal of Molecular Catalysis a- Chemical*, 130: 177 – 185.
- Doná, G., Cardozo-Filho, L., Silva, C., Castilhos, F., (2013) Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packedbed reactor. *Fuel Processing Technology*, 106: 605 – 610.
- Dussan, K.J., Cardona, C.A., Giraldo, O.H., Gutiérrez, L.H., Pérez, V.H., (2010) Analysis of a reactive extraction process for biodiesel production using a lipase immobilized on magnetic nanostructures. *Bioresource Technology*, 101: 9542 – 9549.
- El Naggat, A.M.A., Gobara, H.M., El Sayed, H.A., Soliman, F.S., 2015. New advances in hydrogen production via the catalytic decomposition of water by-products using nanoparticles of SBA frame-worked MoO<sub>3</sub>. *Energy Conversion and Management*. 106, 615 – 624.
- EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), 2017. Embrapa Soja: Girassol. Acessado (25-05-2017) < <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/girassol>>.
- Evangelista, J.P.C., Chellappa, T., Coriolano, A.C.F., Fernandes Jr, V.J., Souza, L.D., Antonio S. Araujo, A.S., (2012). Synthesis of alumina impregnated

- with potassium iodide catalyst for biodiesel production from rice bran oil. *Fuel Processing Technology*, 104: 90 – 95.
- Fidaldo, W.R.R., Ceron, A., Freitas, L., Santos, J.C., de Castro, H.F., (2016). A fluidized bed reactor as an approach to enzymatic biodiesel production in a process with simultaneous glycerol removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38: 217 – 223.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall PTR.
- Gao, L., Wang, S., Xu, W., Xiao, G., (2015). Biodiesel production from palm oil over monolithic KF/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/honeycomb ceramic catalyst. *Applied Energy*, 146: 196 – 201.
- Gharagozlu, M., (2011). Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis (2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor. *Chemistry Central Journal*, 5: 1 – 19.
- Galadima, A., Muraza, O., (2014). Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. *Energy*, 78: 72 – 83.
- Gama, P.E., Lachter, E.R., Gil, R.A.S.S., Coelho, A.V., Sidi, I.A., Poubel, R.L., Faro Jr., A.C., de Souza, A.L.F., (2014). Caracterização e atividade catalítica de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na transesterificação do óleo de girassol com aquecimento convencional e micro-ondas. *Química Nova*, 1 – 6.
- Gomez-Castro, F.I., Rico-Ramirez, V., Segovia-Hernandez, G.J., S. Hernandez-Castro, S., (2010). Esterification of fatty acids in a thermally coupled reactive distillation column by the two-step supercritical methanol method. *Chemical Engineering Research & Design*, 89, 480-490.
- Guzatto, G., de Martini, T.L., Samios, D., (2011). The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, 92: 2083 – 2088.
- Granados, M.L., D. Alonso, D.M., Sádaba, I., Mariscal, R., Ocón, P., (2009). Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89: 265 -272.
- Haber, J., (1991). Manual on catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.*, 63 (9): 1227 – 1246. [Http://dx.doi.org/10.1351/pac199163091227](http://dx.doi.org/10.1351/pac199163091227).

- Hajar, M., Vahabzadeh, F., (2016). Biolubricant production from castor oil in a magnetically stabilized fluidized bed reactor using lipase immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Industrial Crops and Products*, 94: 544 – 556.
- Han, H., Yanping, G., (2009). Synthesis of Biodiesel from Rapeseed Oil Using K<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Nano-Solid-Base Catalyst. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 14: 075 – 079.
- Hojati, S., Khademi, H., (2013). Thermal behavior of a natural sepiolita from Northeastern Iran. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 24: 129 – 134.
- Hosseini, S., Janaun, J., Choong, T.S.Y., (2015). Feasibility of honeycomb monolith supported sugar catalyst to produce biodiesel from palm fatty acid distillate (PFAD). *Process Safety and Environmental Protection*, 98: 285 – 295.
- Hu, S., Guan, Y., Wang, Y., Han, H., (2011). Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for biodiesel production. *Applied Energy*, 88: 2685 – 2690.
- Ilgen, O., (2011). Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. *Fuel Processing Technology*, 92; 452 – 455.
- Ilgen, O., Akin, A.N., (2009). Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production. *Turkish Journal Chemistry*, 33: 281 – 287.
- IMA- International Mineralogical Association, (2017). The New IMA List of Minerals – A Work in Progress – Updated: March 2017. <http://nrmima.nrm.se/> Acessado em 10 de abril de 2017.
- Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC, (2011). *Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*. © 2011, Intergovernmental Panel on Climate Change, 26p. ISBN 978-92-9169-131-9.
- Islam, A., Taufiq-Yap, Y.H., Ravindra, P., Teo, S.H., Sivasangar, S., Chan, E.S., (2015). Biodiesel synthesis over millimetric γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KI catalyst. *Energy*, 89: 965 – 973.
- Irlandoust, S., Andersson, B., (1988). Monolithic catalysts for nonautomobile applications. *Catalysis Reviews-Science And Engineering*, 30: 341 - 392.
- Islam, A., Taufiq-Yap, H.Y., Chu, C.H., Seng, E., Ravindra, P., (2013). Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Process Safety and Environmental Protection*, 91: 131 – 144.

- Ivanova, A.S., Sherstyuk, O.V., Bukhtiyarova, .V., Kukushkin, R.G., Matvienko, L.G., Plyasova, L.M., Kaichev, V.V., Simonov, A.N., Yakovlev, V.A., (2012). Performance of Ba-containing catalysts in the transesterification reaction of rapeseed oil with methanol under flow conditions. *Catalysis Communications*, 18: 156 – 160.
- Kesić, Ž.,Lukić, I., Zdujić, M., Jovalekić, Č., Veljković, V., Skala, D., (2016). Assessment of  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$  and  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  perovskites as heterogeneous base catalysts for biodiesel synthesis. *Fuel Processing Technology*, 143: 162 – 168.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 87: 2798 – 2806.
- Kucheryavy, P., He, J., John, V.T., Maharjan, P., Spinull, L., Goloverda, G.Z., Kolesnichenko, V.L., (2013). Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Variable Size and an Iron Oxidation State as Prospective Imaging Agents. *Langmuir*, 29(2): 710 – 716.
- Kulkarni, M.G., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai, A.K., (2006). Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. *Green Chemistry*, 8: 1056 – 1062.
- Knothe, G., Krahl, J., Van Gerpen, J., (2005). *The Biodiesel Handbook*. Second Ed. AOCS Press, Urbana, Illinois, USA.
- Levenspiel, O., (1999) *Chemical reaction engineering*, 3rd edn. Wiley, New York.
- Lee, J.S., Saka, S., (2010). Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies: review. *Bioresource Technology*, 101: 7191 – 7200.
- Li, X., Zuo, Y., Zhang, Y., Fu, Y., Guo, Q., (2013). In situ preparation of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production. *Fuel*, 113: 435 – 442.
- Liu, Y., Zhang, P., Fan, M., Jiang, P., (2016). Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle  $\text{MgFe}_2\text{O}_4@ \text{CaO}$ . *Fuel*, 164: 314 – 321.



- Liu, L., Wen, Z., Cui, G., (2015). Preparation of Ca/Zr mixed oxide catalysts through a birch-templating route for the synthesis of biodiesel via transesterification. *Fuel*, 158: 176 – 182.
- Liu, H., Su, L., Liu, F., Li, C., Solomon, U.U., (2011). Cinder supported  $K_2CO_3$  as catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106: 550 – 558.
- Liu, C., Lv, P., Yuan, Z., Yan, F., Luo, W., (2010). The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renewable Energy*, 35: 1531 – 1536.
- Liu, X., Xiong, X., Liu, C., Liu, D., Wu, A., Hu, Q., Liu, C., (2010). Preparation of Biodiesel by Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol Using Solid Base Catalyst Calcined  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ . *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87: 817: 823.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., (2007). Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8: 1107 – 1111.
- Long, G.J. (1984). *Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 1. Plenum Press, New York.
- Lukic´, I., Krstic´, J., Jovanovic´, D., Skala, D., (2009). Alumina/silica supported  $K_2CO_3$  as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil. *Bioresource Technology*, 100: 4690 – 4696.
- Ma, H., Li, S., Wang, B., Wang, R., Tian, S., (2008). Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/ $\gamma-Al_2O_3$  as Heterogeneous Base Catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85: 263 – 270.
- Mahdavi, V., Monajemi, A., (2014). Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on  $CaO-MgO/Al_2O_3$  solid base catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45: 2286 – 2292.
- Malani, R.S., Patil, S., Roy, K., Chakma, S., Goyal, A., Moholkar, V.S., (2017). Mechanistic analysis of ultrasound-assisted biodiesel synthesis with  $Cu_2O$  catalyst and mixed oil feedstock using continuous (packed bed) and batch (slurry). *Chemical Engineering Science*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.041>.

- MAPA, (2010). (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Anuário Estatístico da Agroenergia 2010. Brasília, DF.
- Mardhiah, H.H., Ong, H.C., Masjuki, H.H., Lim, S., Lee, H.V., (2017). A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67: 1225 – 1236.
- Marjanovic, A.V., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., (2010). Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 89: 665 – 671.
- Meher, L., Vidyasagar, D., Naik, S., (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10: 248 – 268.
- Mendow, G., Veizaga, N.S., Sanchez, B.S., Querini, C.A., (2012). Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 118: 598 – 602.
- M.M.E., (2017). MME (Ministério de Minas e Energia, Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica-PROINFA), 2017. Acessado em 19 de maio de 2017 <[www.mme.gov.br/programas/proinfa](http://www.mme.gov.br/programas/proinfa)>.
- M.M.E., (2016). MME (Ministério de Minas e Energia, Secretaria de Petróleo/ Gás Natural e Combustíveis Renováveis/ Departamento de Combustíveis Renováveis), 2016. Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis. Edição nº 103ed, Brasília.
- Naseri, M.G., Saion, E.B., Ahangar, H.A., Hashim, M., Shaari, A.H., (2011). Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323: 1745 – 1749.
- Nishimura, Y., Hori, Y., Takahashi, H., (1972). Structural change and adsorption character of sepiolite by heat treatment. *Journal of the Clay Science Society of Japan*, 12: 102 – 108.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S., (2009). A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*, 34: 1145 – 1150.

- Ngamcharussrivichai, C., Meechan, W., Ketcong, A., Kangwansaichon, K., Butnark, S., (2011). Preparation of heterogeneous catalysts from limestone for transesterification of vegetable oils - Effects of binder addition. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*. 17, 587 – 595.
- Othman, H.A., Eltabey, M.M., Ibrahim, S.E.I., El-Deen, L.M.S., Elkholy, M.M., (2017). Synthesis, electrical and magnetic properties of sodium borosilicate glasses containing Co-ferrites nanoparticles. *Physica B*, 506: 115 – 121.
- Petcharoen, K., Sirivat, A., (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177: 412 – 427.
- Pinto-Espinoza, J., (2002). Dynamic Behavior of Ferromagnetic Particles in a Liquid-Solid Magnetically Assisted Fluidized Bed (MAFB): Teory, Experiment, and CFD-DPM Simulation. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, June 7, 2002. Oregon State University, USA.
- Pinto-Espinoza, J., Ree, B., Sornchamni, T., (2000). Magnetically Assisted Fluidized Bed: Zero G Experiment. NASA reports.
- Post, J.E., Bish, D.L., Heaney, P.J., (2007). Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of sepiolita. *American Mineralogist*, 92: 91 – 97.
- Puna, J.F., Gomes, J.F., Correia, M.J.N., Dias, A.P.S., Bordado, J.C., 2010. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterificação of triglycerides in biodiesel. *Fuel*. 89, 3602 – 3606.
- Ranjbakhsh, E., Bordbar, a. K., Abbasi, M., Khosropour, a. R., e Shams, E. (2012). Enhancement of stability and catalytic activity of immobilized lipase on silica-coated modified magnetite nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 179: 272 – 276.
- Rashad, M.M., Fouad, O.A., (2005). Synthesis and characterization of nano-sized nickel ferrites from fly ash for catalytic oxidation of CO. *Materials Chemistry and Physics*, 94: 365 – 370.

- REN21 (2016) Renewables 2016 global status report (Paris: REN21 Secretariat).  
[http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/05/GSR\\_2016\\_Full\\_Report\\_lowres.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/05/GSR_2016_Full_Report_lowres.pdf). Acessado em 22 de março de 2017.
- Ren, Y., Rivera, J.G., Ele, L., Kulkarni, H., Lee, D.K., Messersmith, P.B., (2011). Facile, high efficiency immobilization of lipase enzyme on magnetic iron oxide nanoparticles via a biomimetic coating. *BMC Biotechnol*, DOI: 10.1186 / 1472-6750-11-63.
- Reyero, I., Moral, A., Bimbela, F., Radosevic, J., Sanz, O., Montes, M., Luis M. Gandía, L.M., (2016). Metallic monolithic catalysts based on calcium and cerium for the production of biodiesel. *Fuel*, 182: 668 – 676.
- Reyero, I., Velasco, I., Sanz, O., Montes, M., Arzamendi, G., Gandía, L.M., (2013). Structured catalysts based on Mg-Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel. *Catalysis Today*. 216: 211 – 219.
- Ruppel, I., (1991), “Extrusion”, *Engineered Materials Handbook– v.4 –Ceramics and glasses*, Section 1 – pp. 166-172, ASM International.
- Santório, R., Veloso, C.O., Henriques, C.A., (2016). Preparation, basic properties and catalytic activity of Mg/La and Al/La catalysts for biodiesel production from refined and acid soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 422: 234 – 247.
- Sallet CL, Alvim AM (2011) Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. *Economia & Tecnologia*, 25: 1 – 13.
- Semwal, S., Arora, A.K., Badoni, R.P., Tuli, D.K., (2011). Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 102: 2151 – 2161.
- Serna, C., van Scoyoc, G.E., (1979). Infrared study of sepiolite and palygorskite surfaces. In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds.), *Proceedings International Clay Conference 1978*. Elsevier, Amsterdam, pp. 197–206.
- Silveira-Junior, E.G., Simionatto, E., Perez, V.H., Justo, O.R., Zárata, N.A.H., Vieira, M.C., (2016). Potential of Virginia-type peanut (*Arachishypogaea* L.) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 89: 448 – 454.
- Sing, K.S., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouqueirol, J., Siemieniewska, T., (1985). Reporting physisorption data for gas/solid

- systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4): 603 – 619.
- Sornchamni, T. (2000). The prediction of voidage distribution in a nonuniform magnetically assisted fluidized bed: theory and experiment. *Chemical Engineering*. M.S. Thesis, Oregon State University. Corvallis, OR.
- Su, H., Liu, G., He, M., Tan, F., 2015. A biorefining process: Sequential, combinational lignocellulose pretreatment procedure for improving biobutanol production. *Bioresource Technology*. 187, 149 – 160.
- Suárez, M., E. García-Romero, E., (2012). Variability of the surface properties of sepiolite. *Applied Clay Science*, 67–68: 72 – 82.
- Suarez, P.A.Z., da Silva, F.M., (2012) Development of a Lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. *J Braz Chem Soc*, 23: 1201 – 1208.
- Sun, L., Zhang, R., Wang, Z., Ju, L., Cao, E., Zhang, Y., (2017) .Structural, dielectric and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared via sol–gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421: 65 – 70.
- Sun, C., Qiu, F., Yang, D., Ye, B., (2014). Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, 126: 383 – 391.
- Shan, R., Shi, J., Yan, B., Chen, G., Yao, J., Liu, C., (2016). Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/palygorskite catalyst. *Energy Conversion and Management*, 116 : 142 – 149.
- Shan, R., Chen, G., Yan, B., Shi, J., Liu, C., 2015. Porous CaO-based catalyst derived from PSS-induced mineralization for biodiesel production enhancement. *Energy Conversion and Management*. 106, 405 – 413.
- Stamenković, O.S., Veličković, A.V., Veljković, V.B., (2011). The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. *Fuel*, 90: 3141 – 3155.
- Stel, M.S., Tavares, J.R., Lima, G.R., Mothé, G., Schramm, D.U.S., da Silva, M.G., Castro, M.P.P., (2014). Atmospheric pollution: global warming and a possible use of bio-fuels in a wide scale. *International Review of Biophysical Chemistry*. 1: 564 – 570.

- Tatarchuk, T.R., Boyko, E.V., Yaremiy, I.P., Rachiy, B.I., Fedorchenko, S.V., (2014). Synthesis, Cristal Chemistry and Antistructure Modelling of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles Prepared by Citrat Sol-Gel Method. *Physics and Chemistry of Solid State*, 15: 792 – 797.
- Taufiq-Yap, Y.H., Lee, H.V., Yunus, R., Juan, J.C., (2011). Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca-Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Chemical Engineering Journal*, 178: 342 – 347.
- Tamborini, L.H., Casco, M.E., Militello, M.P., Silvestre-Albero, J., Barbero, C.A., D.F. Acevedo, D.F., (2016). Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Processing Technology*, 149: 209 – 217.
- Tang, S., Wang, L., Zhang, Y., Li, S., Tian, S., Wang, B., (2012). Study on preparation of  $\text{Ca/Al/Fe}_3\text{O}_4$  magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. *Fuel Processing Technology*, 95: 84 – 89.
- Tavva, S.S.M.D., Deshpande, A., Durbha, S.R., Palakollu, V.A.R., Goparaju, A.U., Yechuri, V.R., Bandaru, V.R., Muktinutalapati, V.S.R., 2016. Bioethanol production through separate hydrolysis and fermentation of *Partheniumhysterophorus* biomass. *Renewable Energy*. 86, 1317 – 1323.
- Terranova, B.E., Burns, M.A., (1991). Continuous Cell Suspension Processing Using Magnetically Stabilized Fluidized Beds. *Biotechnology and Bioengineering*, 37: 110 – 120.
- Verziu, M., Florea, M., Simon, S., Simon, V., Filip, P., Parvulescu, V.I., Hardacre, C., (2009). Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides—Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *Journal of Catalysis*, 263: 56 – 66.
- Vyas, A.P., Subrahmanyam, N., Patel, P.A., (2009). Production of biodiesel through transesterification of *Jatropha* oil using  $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  solid catalyst. *Fuel*, 88: 625 – 628.
- Xie, W., Huang, X., Li, H., (2007). Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 98: 936 – 939.

- Xie, W., Li, H, (2006). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255: 1 – 9.
- Xie, W., Peng, H., Chen, L. (2006) Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300: 67 – 74.
- Xu, W., Gao, L., Xiao, G., (2015). Biodiesel production optimization using monolithic catalyst in a fixed-bed membrane reactor. *Fuel*, 159: 484 – 490.
- Xue, B., Luo, J., Zhang, F., Fang, Z., (2014). Biodiesel production from soybean and Jatropha oils by magnetic  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ – $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst. *Energy*, 68: 584 – 591.
- Wazilewski, W.T., Bariccatti, R.A., Martins, G.I., Secco, D., Souza d, S.N.M., Rosa, H.A., Chaves, L.I., (2013). Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, 43: 207–212.
- Wang, J., Xing, S., Huang, Y., Fan, P., Fu, J., Yang, G., Yang, L., Lv, P., (2017). Highly stable gasified staw slag as a novel solid base catalyst for the effective synthesis of biodiesel: Characteristics and performance. *Applied Energy*, 190: 703 – 712.
- Wang, B., Si, L., Yuan, Y., Li, Y., Chen, L., Yan, X., (2016). Reductive cyclization of 2-nitro-20-hydroxy-50-methylazobenzene to benzotriazole over K-doped  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *RSC Advances*, 6: 16766 – 16771.
- Wang, Y., Zhu, J.H., Huang, W.Y., (2001). Synthesis and characterization of potassium-modified alumina superbases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3: 2537 – 2543.
- Webb, C., Kang, H., Moffat, G., Williams, R.A., Estévez, A.M., Cutllar, J., Jaraiz, E., Galan, M.A., (1996). The magnetically stabilized fluidized bed bioreactor: a tool for improved mass transfer in immobilized enzyme systems?. *The Chemical Engineering Journal*, 61: 241 – 246.
- Wong, Y.C., Tan, Y.P., Taufiq-Yap, Y.H., Ramli, I., Tee, H.S., 2015. Biodiesel production via transesterification of palm oil by using  $\text{CaO}$ - $\text{CeO}_2$  mixed oxide catalysts. *Fuel*. 162, 288 – 293.

- Wu, W., Zhu, M., Zhang, D., (2017). An experimental and kinetic study of canola oil transesterification catalyzed by mesoporous alumina supported potassium. *Applied Catalysis A: General Volume*, 530: 166 – 173.
- Wu, H., Liu, Y., Zhang, J., Li, G., (2014). In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. *Bioresource Technology*, 174: 182 – 189.
- Zimmermann, L.M., (2013). Síntese e caracterização de misturas de óxidos  $Al_2O_3$ -MgO para aplicação em catálise na degradação de ésteres de fosfato. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2013, 181p.
- Zhang, Y., Wang, L., Wang, F., Liang, J., Ran, S., Sun, J., (2017). Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment. *Applied Clay Science*, 143: 205 – 211.
- Zhang, F., Fang, Z., Wang, Y., (2015). Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic  $Na_2SiO_3@Fe_3O_4/C$  catalysts and ultrasound. *Fuel*, 150: 370 – 377.
- Zhang, D., Wei, D., Ding, W., Zhang, X., 2014. Carbon-based nanostructured catalyst for biodiesel production by catalytic distillation. *Catalysis Communications*. 43, 121 – 125.
- Zhang, P., Huan, Q., Fan, M., Jiang, P., (2014). Magnetic solid base catalyst  $CaO/CoFe_2O_4$  for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. *Applied Surface Science*, 317: 1125 – 1130.
- Zhang, B., Ding, G., Zheng, H., Zhu, Y., (2014). Transesterification of dimethyl carbonate with tetrahydrofurfuryl alcohol on the  $K_2CO_3/ZrO_2$  catalyst—Function of the surface carboxylate species. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152–153: 226 – 232.
- Zheng, M., Wu, X.C., Zou, B.S., Wang, Y.J., (1998). Magnetic properties of nanosized  $MnFe_2O_4$  particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183:152 – 156.
- Zhou, G., Chen, G., Yan, B., (2014). Biodiesel production in a magnetically-stabilized fluidized bed reactor with an immobilized lipase in magnetic chitosan microspheres. *Biotechnology Letters*, 36: 63 – 68.



## Apêndice A

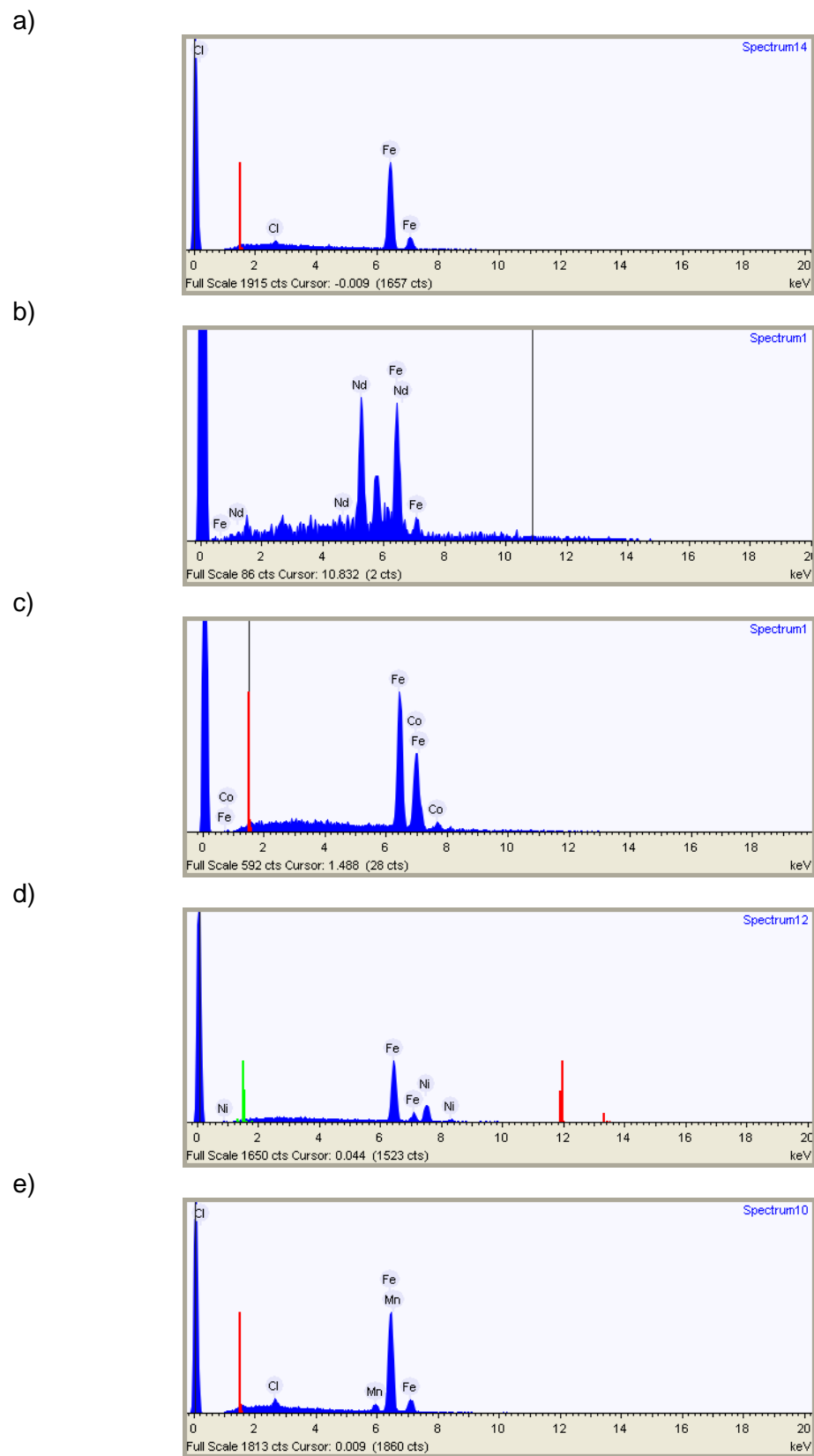
### **Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) Análise de Sistema de Energia Dispersiva (EDS)**

Informações dos Espectros obtidos

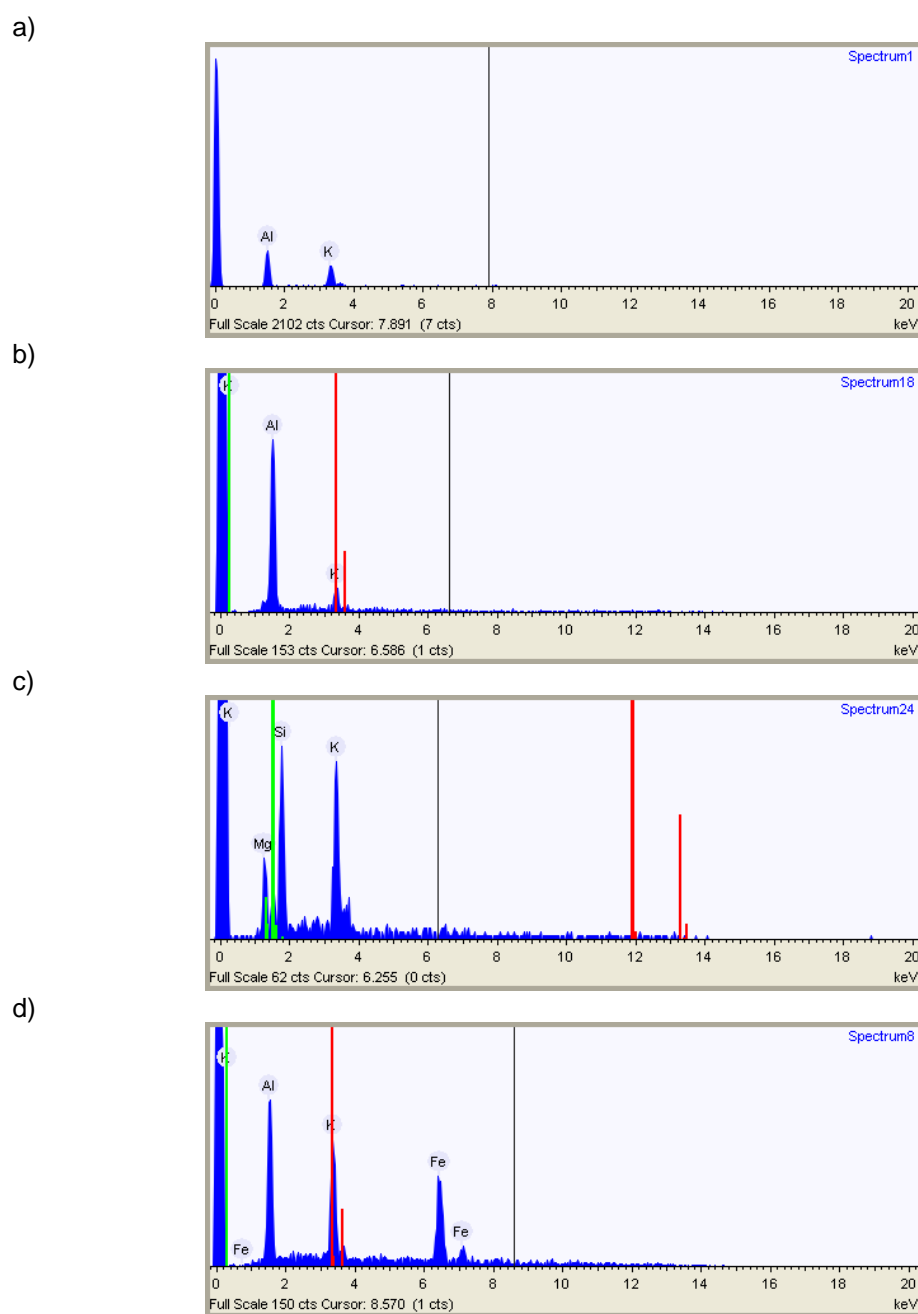
Tempo de aquisição

**Tempo de aquisição (s):** 60.0

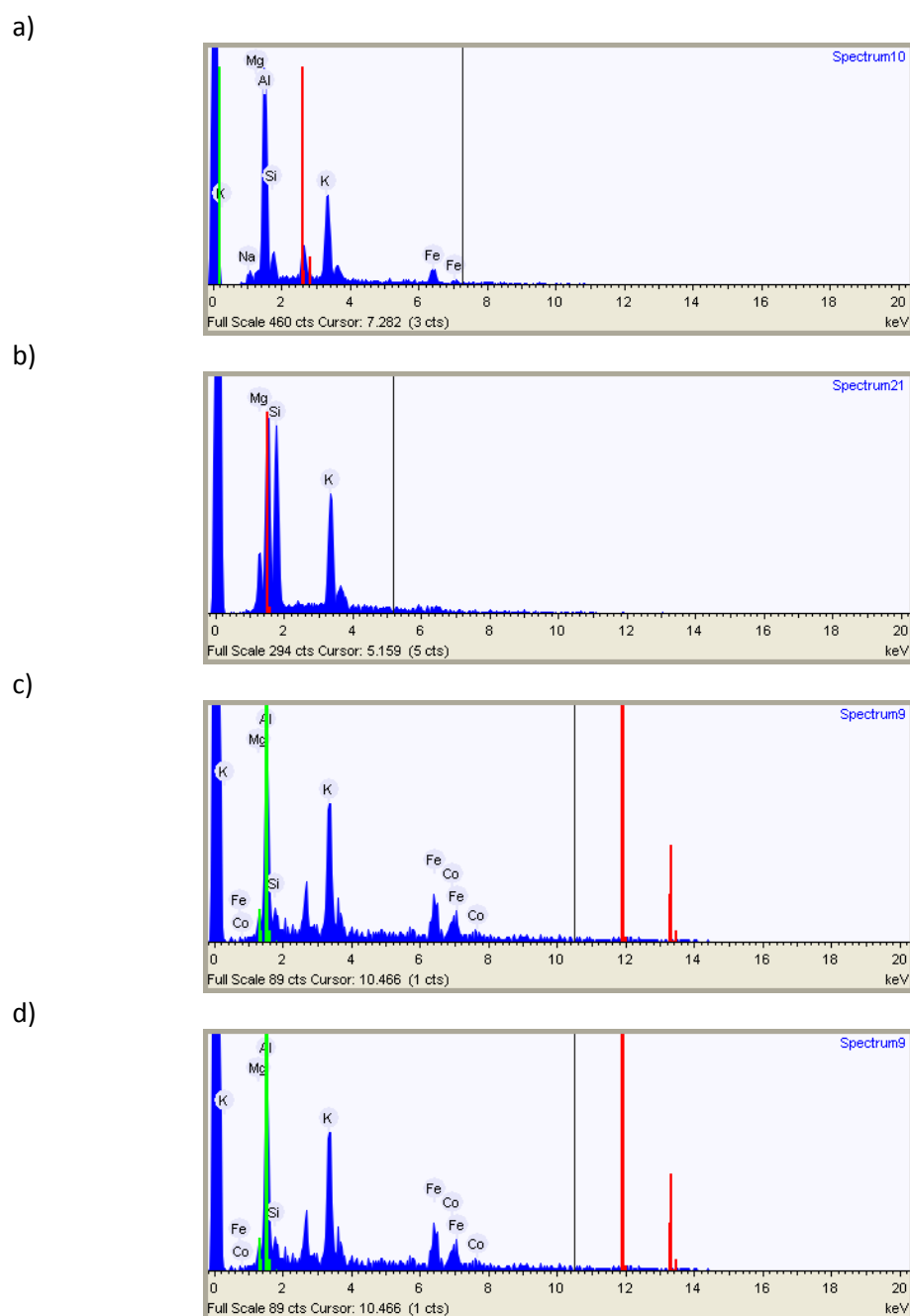
**Voltagem (kV):** 15.0



**Figura 1A.** Imagens EDS das partículas magnéticas. Em a):  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; b)  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ; c)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; e)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

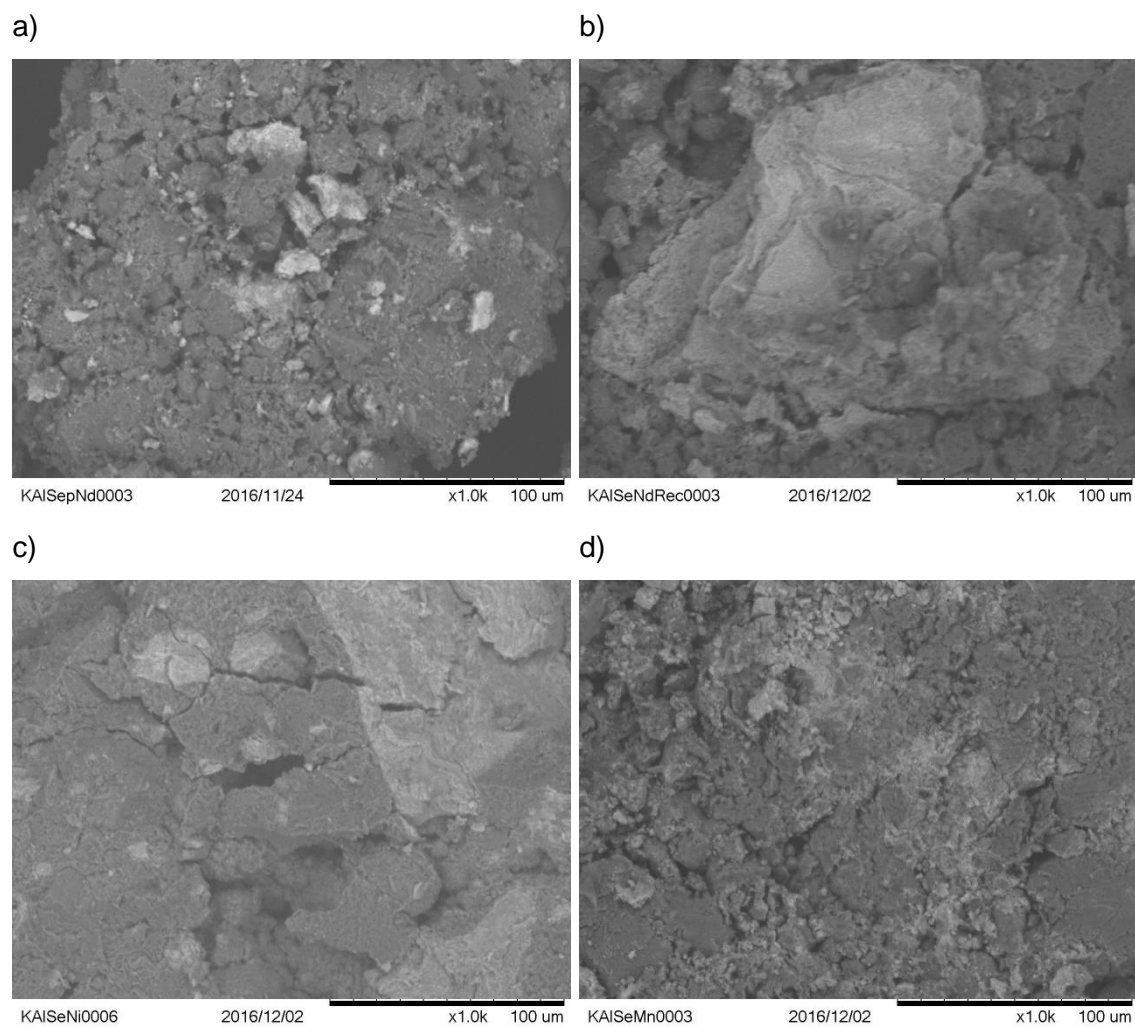


**Figura 2A.** Imagens EDS dos catalisadores: a) 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cilindros ocos; b) 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cilindros sólidos; c) 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita cilindros ocos; d) 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/60%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/18%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 3A.** Imagens EDS dos catalisadores a) 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18%γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b) 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%Sepiolita recuperado após reação de transesterificação; c) 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (preparado por sistema parafuso sem-fim; d) 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> extrudado por seringa.

A Tabela 1A mostra os valores obtidos pelos espectros de EDS (Figura 5A) dos catalisadores com diferentes partículas magnéticas ( $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) e a Figura 4A mostra as imagens de micrografias dos catalisadores.

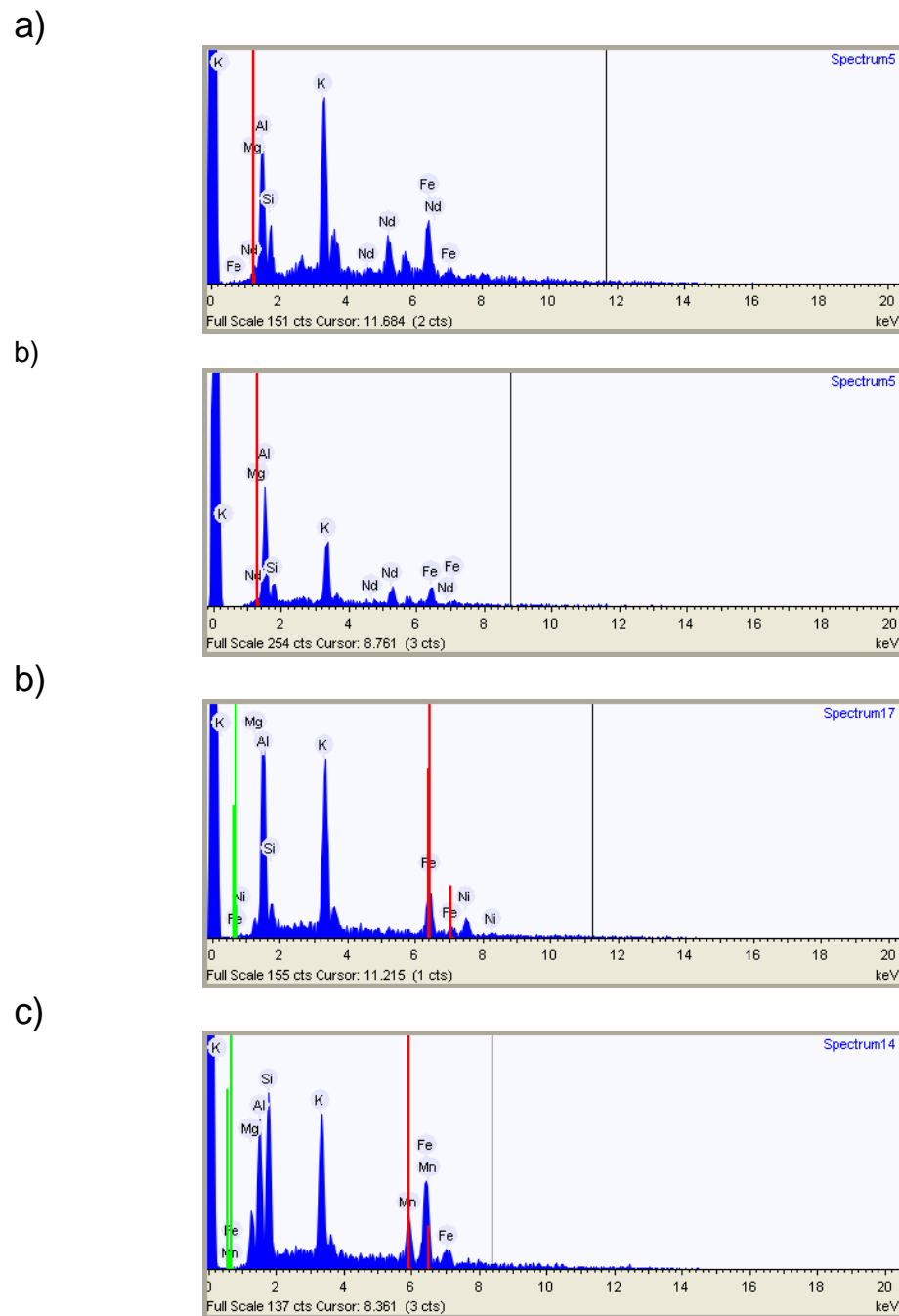


**Figura 4A.** Micrografias MEV dos catalisadores com distintas propriedades magnéticas a) catalisador contendo 23%  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ; b) catalisador contendo 23%  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$  (recuperado); c) catalisador contendo 23%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; d) catalisador contendo 23%  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

**Tabela 1A.** Análise EDS dos catalisadores com diferentes partículas magnéticas

Catalisadores	Geometria	Elementos (%)							
		K	Al	Mg	Si	Fe	Nd	Ni	Mn
21%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /49%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /12%Sepiolita/18% NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	23,8	17,8	2,0	5,1	25,1	26,1	--	--
*21%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /49%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /12%Sepiolita/18% NdFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	19,4	29,7	2,0	5,9	19,3	23,6	--	--
21%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /49%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /12%Sepiolita/18% NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	27,6	25,8	2,0	2,9	27,0	--	14,7	--
21%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /49%γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /12%Sepiolita/18% MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cilindro sólido	16,6	13,8	6,7	15,4	32,8	--	--	14,7

\*21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18% NdFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (catalisador recuperado após reação)

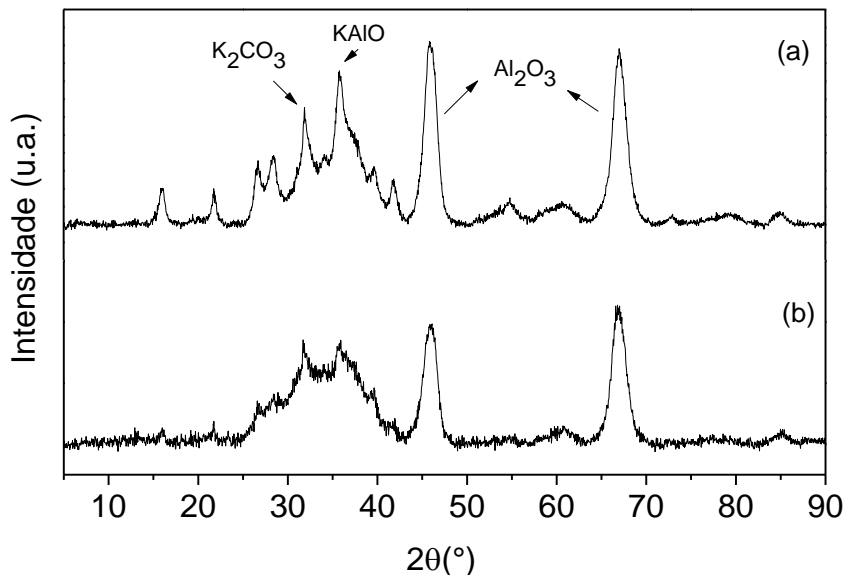


**Figura 5A.** Imagens EDS dos catalisadores com distintas propriedades magnéticas a) 18%  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$ ; b) 18%  $\text{NdFe}_2\text{O}_4$  (catalisador recuperado); c) 18%  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; d) 18%  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$

## Apêndice B

### Difração de Raios X

A Figura 1B mostra o difratograma do catalisador 35%  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  em formato de cilindro oco e reusado após uma reação de transesterificação. Neste caso, após a reação, o catalisador foi lavado com solvente e calcinado à 500 °C e submetido à uma segunda reação, e após essa segunda reação, novamente o catalisador foi lavado com solvente e calcinado à 500 °C e então submetido à análise de RXD, observa-se que o catalisador ainda contém  $K_2CO_3$  impregnados na alumina.



**Figura 1B.** Difratograma referente ao catalisador 35%  $K_2CO_3/65\% \gamma-Al_2O_3$ : a) catalisador reutilizado após a segunda etapa de reação de transesterificação; b) catalisador antes da reação.



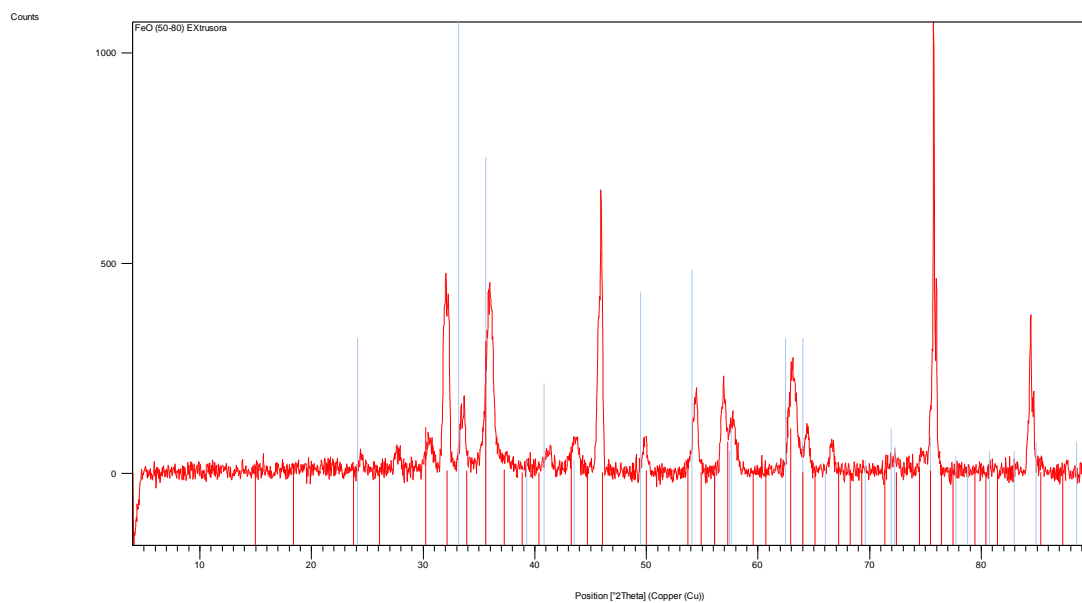
**Difração de Raios X obtidos da amostra de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Identificação realizada por X'Pert HighScore Report

**Parâmetros de análise**

Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	4.0167
End Position [°2Th.]	89.9817
Step Size [°2Th.]	0.0330
Scan Step Time [s]	19.3980
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2.13
Offset [°2Th.]	0.0000
Divergence Slit Type	Automatic
Irradiated Length [mm]	20.00
Specimen Length [mm]	10.00
Measurement Temperature [°C]	25.00
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	40 mA, 45 kV
Diffractometer Type	0000000011019003
Diffractometer Number	0
Goniometer Radius [mm]	240.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	

### Difratograma da partícula magnética $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



**Figura 2B.** Difratograma referente à partícula magnética  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

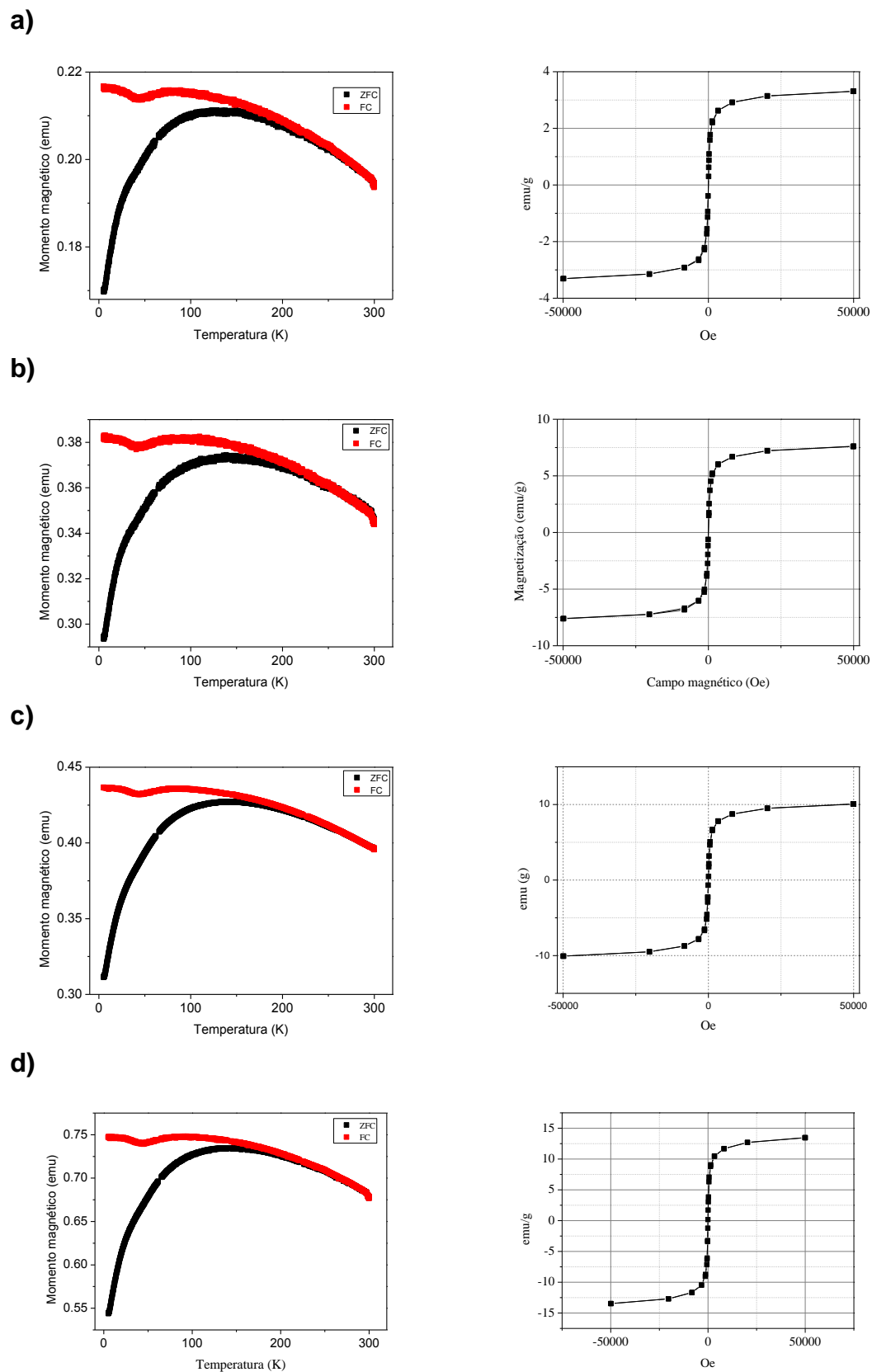
**Tabela 1B.** Padrões de identificação

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-039-1346	25	Maghemite- \ITC\RG, syn	0.000	0.293	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## **Apêndice C**

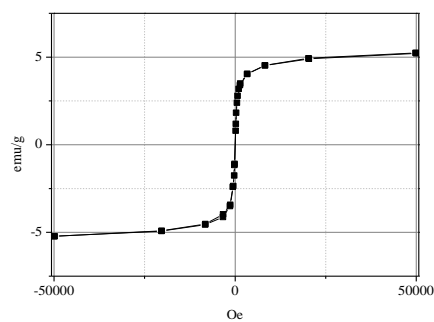
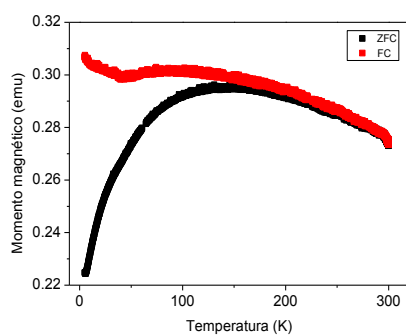
### **Catalisadores com propriedades magnéticas através de (VSM)**

As propriedades magnéticas dos catalisadores com propriedades magnéticas foram realizadas em magnetômetros de amostra vibratória SQUID (modelos Quantum Design ® MPMS 57, MPMS 7T e PPMS 9T). As dependências de temperatura e campo das amostras foram registradas em um dispositivo de interferência quântica supercondutor Quantum Design MPMS-XL (SQUID). As medições de ZFC/FC foram realizadas na faixa de temperatura de 0 -330 K com um campo aplicado de 10000 Oe.

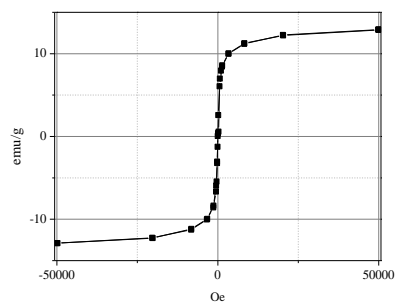
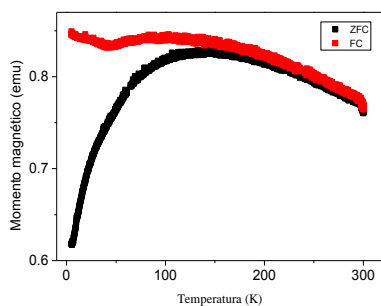


**Figura 1C.** Histereses e curvas ZFC-FC dos catalisadores  $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$  com diferentes porcentagens de partículas  $Fe_3O_4$ : a) 07%; b) 13%, c) 18%; d) 23%.

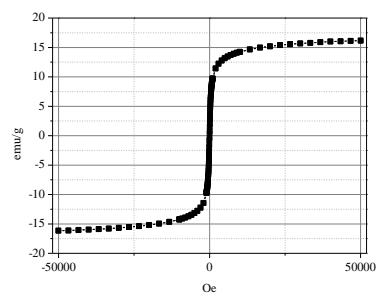
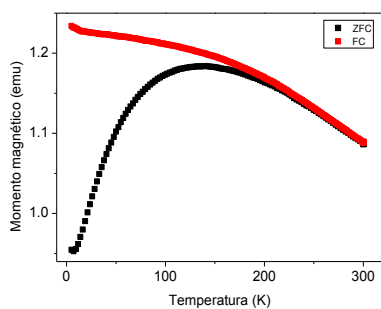
a)



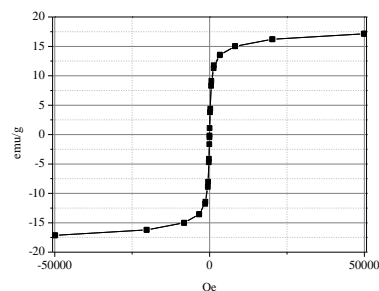
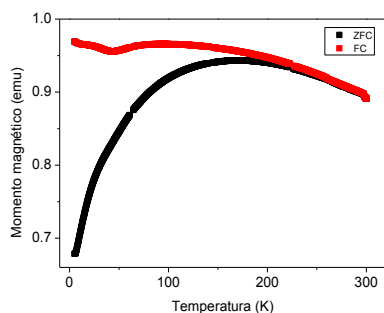
b)



c)

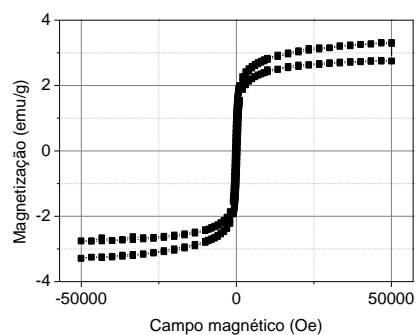
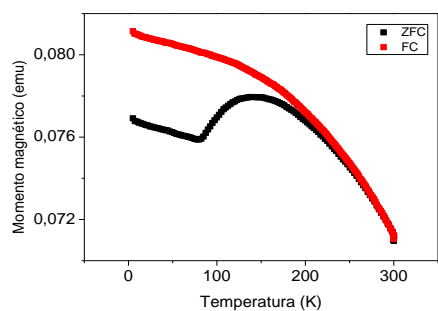


d)

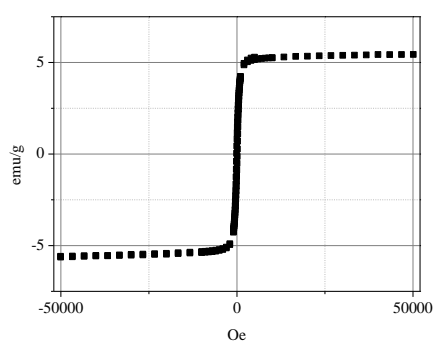
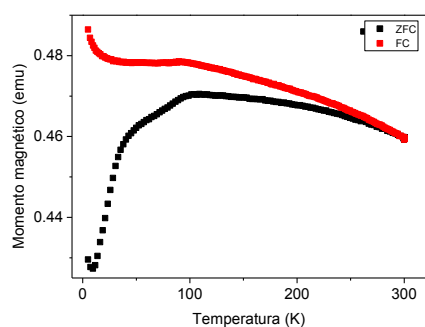


**Figura 2C.** Histereses e curvas ZFC-FC dos catalisadores K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Sepiolita com diferentes porcentagens de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a) 09%; b) 17%, c) 23%; d) 29%.

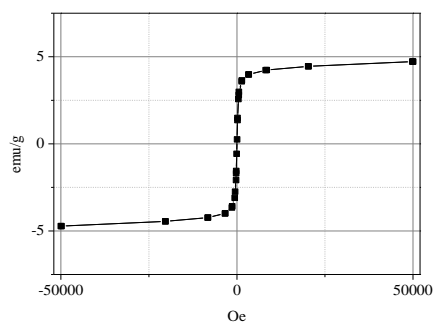
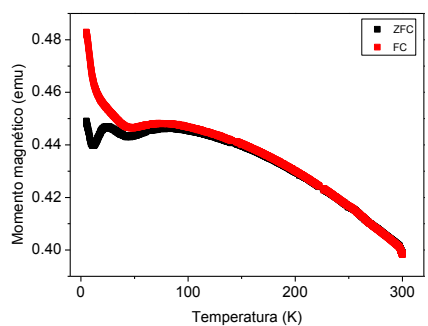
a)



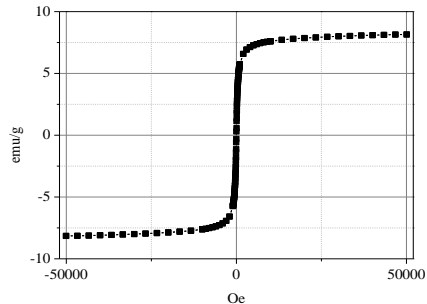
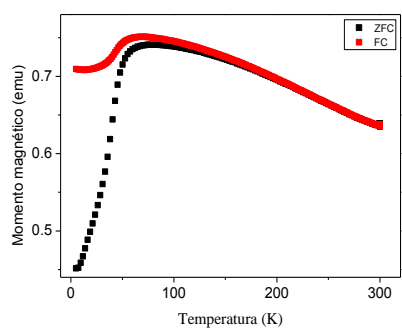
b)



c)

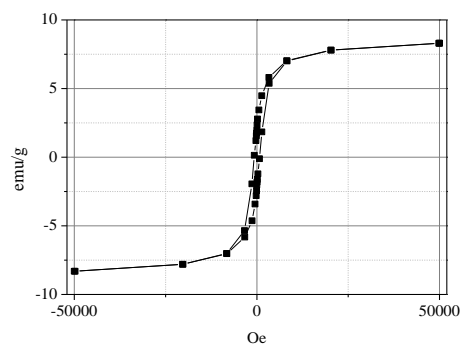
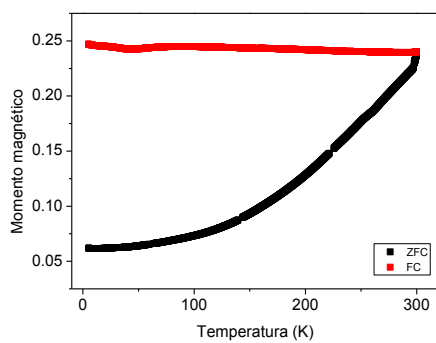


d)

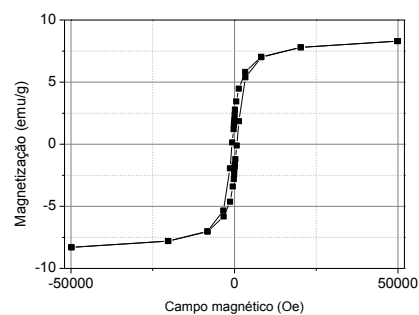
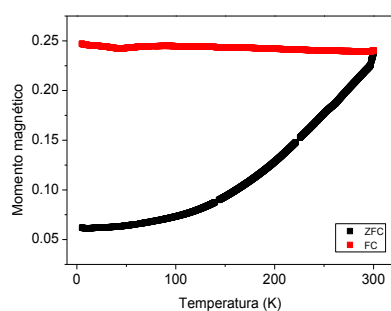


**Figura 3C.** Histerese magnética dos catalisadores  $K_2CO_3/Al_2O_3/Sepiolita$  com diferentes partículas magnéticas. Em a)  $Fe_3O_4$ ; b)  $NdFe_2O_4$ ; c)  $NiFe_2O_4$ ; d)  $MnFe_2O_4$ .

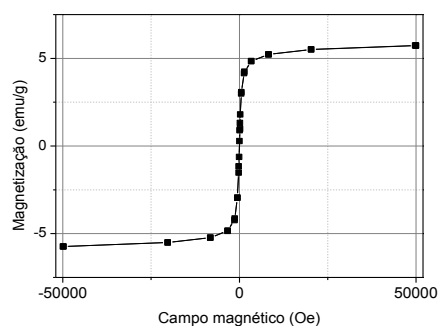
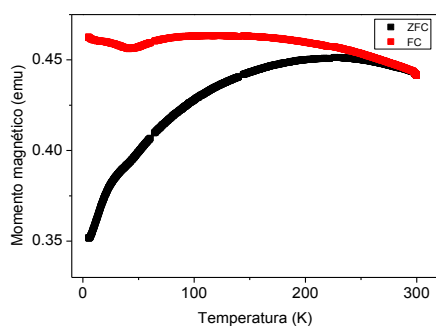
a)



b)



c)



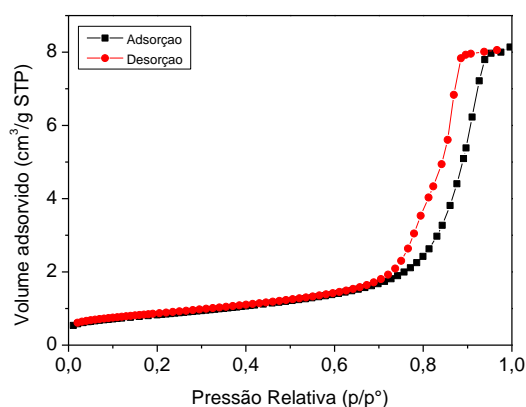
**Figura 4C.** Histereses e curvas ZFC-FC dos catalisadores 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a) preparado por seringa; b) por parafuso sem-fim; c) 21%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/49% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/12%Sepiolita/18% $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Apêndice D

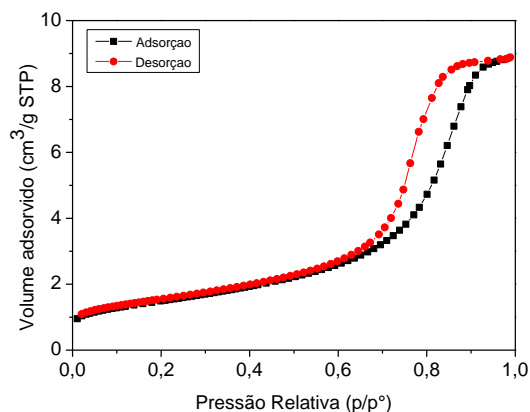
### Área superficial (Método B.E.T)

Aqui são apresentados dados referentes às propriedades texturais do catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em formato de cilindro oco fresco e reutilizado em uma segunda reação.

a)



b)



**Figura 1D.** Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> dos 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em formato de cilindro oco fresco (a) e reutilizado em uma segunda reação (b).

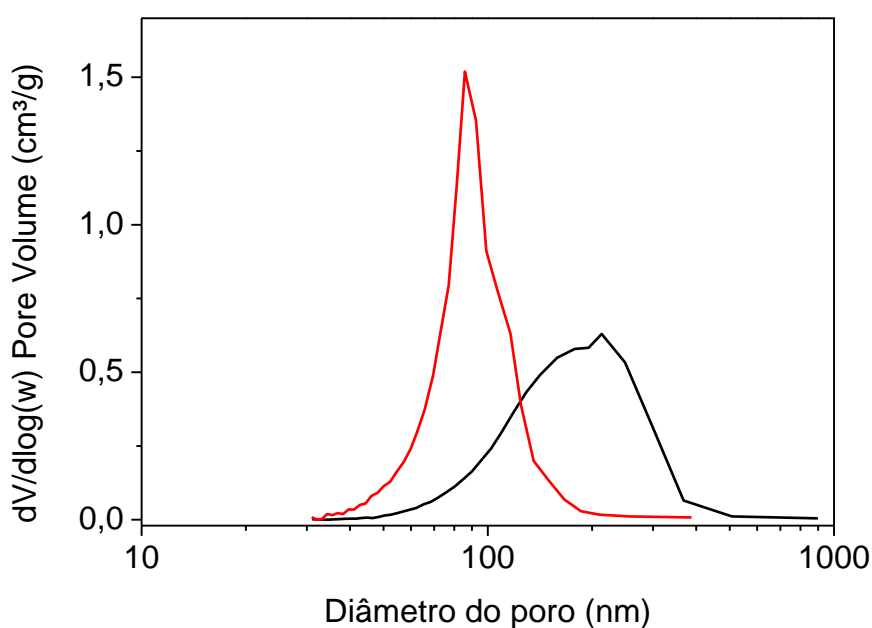
**Tabela 1D.** Área superficial, volume e tamanho de poros do catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em formato de cilindro oco.

Catalisador	Propriedades texturais		
	Área superficial (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Volume de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Tamanho de poros (Å)
35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 65% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	0,28	161
*35%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 65% γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118	0,31	102

\*35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 65% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = catalisador reutilizado



A Figura 2D mostra a distribuição e o tamanho de poros do catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 65%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em formato, os dados na Tabela 1C mostram os valores referentes à área superficial, o volume e tamanho de poros. O que pode ser visto é que após duas reações com esse catalisador, houve um aumento da área superficial do catalisador reutilizado, certamente esse aumento se deve pela lixiviação da fase ativa da superfície do catalisador, visto que esse catalisador foi preparado por impregnação, há uma pequena diferença no volume de poros, no entanto, uma diminuição considerável no tamanho dos poros.



**Figura 2D.** Distribuição e tamanho dos poros do catalisador 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ 65%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em formato de cilindro oco. (■) representa um catalisador fresco e (■) um catalisador reutilizado.

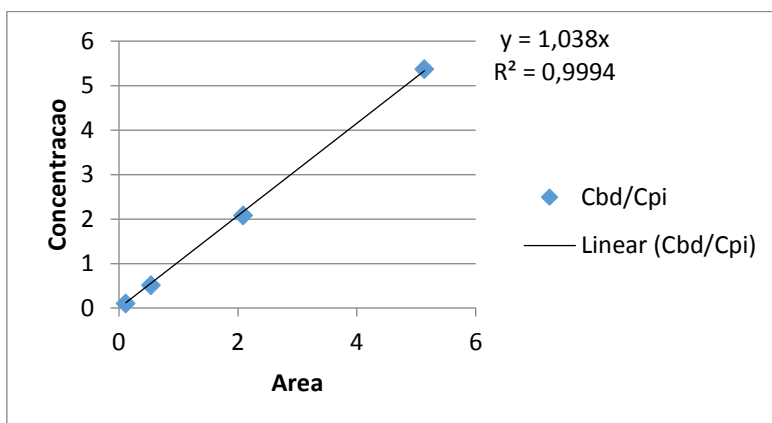
## Apêndice E

Aqui são apresentados a curva de calibração para identificação dos picos ésteres e também as tabelas com as áreas e os valores de conversão das amostras de biodiesel injetadas no cromatógrafo.

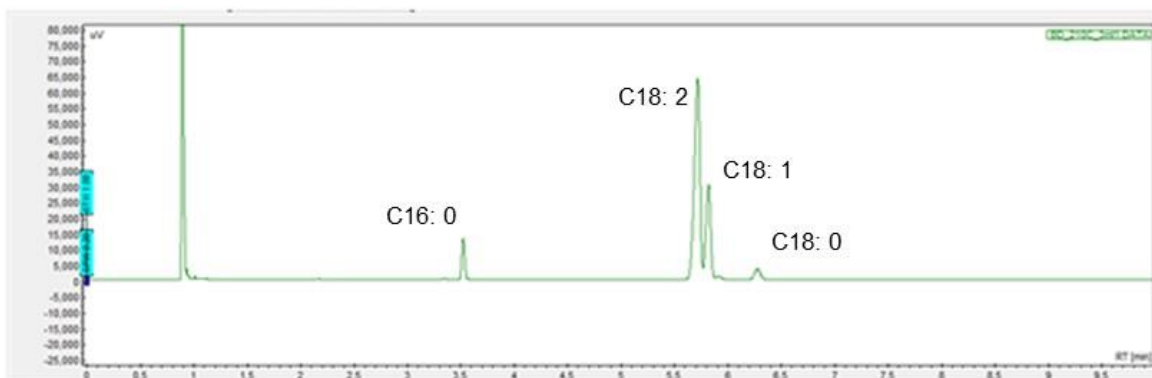
Foram utilizados 4,5 ml de uma solução de hexano com padrão interno (C12: 0) e 0,5 mL de biodiesel, como sendo uma solução mãe. Em seguida, amostras com 500, 200, 50 e 10  $\mu\text{L}$  (Tabela 1E) de biodiesel foram pesadas e o volume foi completado até 1000  $\mu\text{L}$ , com isso, foram obtidos os valores para curva de calibração (Figura 1E) com base nos resultados do cromatograma obtido após injeção no CG (Figura 2E, Tabela 1E). Assim os resultados de formação de biodiesel estão ilustrados nas Tabelas 3E a 34E.

**Tabela 1E.** Áreas obtidas após injeção das amostras em CG e áreas para curva de calibração.

Solução mãe ( $\mu\text{L}$ )	Áreas obtidas no cromatógrafo					Soma das áreas	Abd/Api	Cbd/Cpi
	Padrão interno	C16:0	C18:2	C18:1	C18:0			
500	5153,4	1860,8	17289,2	6422,3	910,9	26483,2	5,13897621	5,373061424
200	4876,3	705,4	6545	2583,5	344	10177,9	2,087217768	2,083431981
50	5010,4	186,5	1749,3	676,7	80,3	2692,8	0,53744212	0,513005865
10	4471,5	34,7	344,7	115,8	18,1	513,3	0,114793693	0,102190357



**Figura 1E.** Curva de calibração para quantificação do biodiesel obtido após reações com os catalisadores desenvolvidos.



**Figura 2E.** Cromatograma da reação de transesterificação do óleo de girassol com catalisador heterogêneo  $35\%K_2CO_3/65\%\gamma-Al_2O_3$  (cilindros ocós), na razão molar de óleo: álcool (1:12),  $78^\circ C$  e 4 horas de reação.

**Tabela 3E.** Formação de biodiesel etílico usando o 15%  $K_2CO_3$ /85%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	3891,7	16,7	126,1	84,8	6,5	234,1	0,049	21,73913043	1,075045295	5,11%
15	4170,6	44,7	342,7	242,5	19	648,9	0,128	21,73913043	2,780634704	13,21%
30	3913,1	93,9	723,6	514,1	40,5	1372,1	0,288	21,73913043	6,266564603	29,77%
60	4137,5	137,7	1128,3	754,5	60,2	2080,7	0,413	21,73913043	8,987443306	42,70%
90	4109,2	159,7	1286,8	877,2	70,6	2394,3	0,479	21,73913043	10,41324267	49,47%
120	4309,9	168,4	1415	894,5	69,6	2547,5	0,486	21,73913043	10,56359403	50,18%
180	4115,4	202,5	1686,1	1129,6	86,7	3104,9	0,620	21,73913043	13,48342636	64,05%
240	4350,7	243,6	1979,6	1335	115,8	3674	0,694	21,73913043	15,09192776	71,70%
5	4062,6	9	69,6	47,8	37,5	163,9	0,033	21,73913043	0,721007185	3,43%
15	4117,5	50,2	372,4	264,4	19,4	706,4	0,141	21,73913043	3,066068026	14,57%
30	3915,5	88,1	711	482,9	39	1321	0,277	21,73913043	6,029486023	28,64%
60	4102,5	143,7	1174,3	794	61,7	2173,7	0,436	21,73913043	9,469252975	44,98%
90	4114,4	197,8	1623,2	1051,2	92,7	2964,9	0,592	21,73913043	12,87858777	61,18%
120	4248,4	215,1	1766,3	1222,7	93,6	3297,7	0,638	21,73913043	13,8723631	65,90%
180	4087,5	240,8	2003,3	1339,1	109,5	3692,7	0,743	21,73913043	16,14548012	76,70%
240	4000,4	261,4	2218,3	1461,6	101,3	4042,6	0,831	21,73913043	18,06017925	85,80%

**Tabela 4E.** Formação de biodiesel etílico usando o 25%  $K_2CO_3$ /75%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4200,9	28,6	231,7	147,7	10,7	418,7	0,082	21,73913043	1,781251819	8,46%
15	4235,4	72,1	566,6	377,4	32,7	1048,8	0,204	21,73913043	4,425506162	21,02%
30	4143,3	122,9	988	655,9	49,1	1815,9	0,360	21,73913043	7,83267762	37,21%
60	4196,5	141,6	1194,7	801,1	62	2199,4	0,431	21,73913043	9,366594017	44,50%
90	4172,5	159,9	1302,1	886,2	71,9	2420,1	0,477	21,73913043	10,36577242	49,24%
120	4104,2	183,4	1477,9	1003,3	79	2743,6	0,550	21,73913043	11,94694822	56,76%
180	3934,8	189,5	1547,1	1033,1	85,6	2855,3	0,597	21,73913043	12,96862063	61,61%
240	4231,7	206,1	1695,7	1147	90,3	3139,1	0,610	21,73913043	13,25729691	62,98%
5	4139,1	36,8	284,1	183,2	14,6	518,7	0,103	21,73913043	2,239623585	10,64%
15	3916	74,3	591,2	409,2	31,7	1106,4	0,232	21,73913043	5,049335027	23,99%
30	4067,5	122,3	981,1	663,3	47,9	1814,6	0,367	21,73913043	7,972931785	37,88%
60	4152,4	185,1	1495,9	1030,3	82,2	2793,5	0,553	21,73913043	12,02303736	57,12%
90	4033	200,1	1656,2	1089,6	81,8	3027,7	0,617	21,73913043	13,41681163	63,74%
120	3889,4	228,1	1845,7	1259,4	97,2	3430,4	0,725	21,73913043	15,76256379	74,88%
180	4135,7	241,7	2064,1	1349,6	105,6	3761	0,748	21,73913043	16,25245637	77,21%
240	3889	259	2178,7	1375,6	107,6	3920,9	0,829	21,73913043	18,0182466	85,60%

**Tabela 5E.** Formação de biodiesel etílico usando o 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4270	21,2	165,4	109,4	9,1	305,1	0,059	21,73913043	1,276965124	6,07%
15	4147,8	62,1	483,7	330,9	27,7	904,4	0,179	21,73913043	3,896794018	18,51%
30	4288,7	137,2	1112,3	755,8	60,2	2065,5	0,396	21,73913043	8,607246384	40,89%
60	4365,6	240,8	1995,3	1280,2	109,2	3625,5	0,683	21,73913043	14,84187167	70,51%
90	4505,3	287,4	2301,4	1562	130,3	4281,1	0,781	21,73913043	16,98229421	80,68%
120	4126,7	294	2475,4	1667,7	137,6	4574,7	0,911	21,73913043	19,81182233	94,12%
180	4389,1	318,7	2674,8	1769,4	141,9	4904,8	0,919	21,73913043	19,97149292	94,88%
240	4586,6	339,9	2907,4	1926	151,3	5324,6	0,954	21,73913043	20,74726359	98,56%
5	3705,4	33,5	267,4	180,2	13,4	494,5	0,110	21,73913043	2,385041291	11,33%
15	3584,6	113,4	903,7	619,5	52,1	1688,7	0,387	21,73913043	8,419310112	40,00%
30	3665,9	171,9	1414,8	938,3	78,2	2603,2	0,584	21,73913043	12,69087671	60,29%
60	3728,1	247,4	2073,3	1380,8	113,1	3814,6	0,841	21,73913043	18,28631324	86,87%
90	3882,5	281,4	2365,9	1575,1	128,8	4351,2	0,921	21,73913043	20,0291392	95,15%
120	3816,9	298,1	2503,3	1660,1	138,5	4600	0,991	21,73913043	21,53831643	100%
180	3614,4	295,6	2466,6	1638,6	135	4535,8	1,032	21,73913043	22,42757856	100%
240	3907	313,6	2676,2	1704,5	133,9	4828,2	1,016	21,73913043	22,08546481	100%

**Tabela 6E.** Formação de biodiesel etílico usando o 45%  $K_2CO_3$ /55%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4268,2	13,6	82,4	71,5	6,8	174,3	0,034	21,73913043	0,729822636	3,47%
15	4328,3	52,6	393,4	275,8	21,9	743,7	0,141	21,73913043	3,070754736	14,59%
30	4107	117,8	923,7	627,3	52,8	1721,6	0,345	21,73913043	7,491559869	35,59%
60	4308	180,9	1535,4	1033,5	84,1	2833,9	0,541	21,73913043	11,75637769	55,85%
90	4301	253,4	2169,1	1390,5	119,2	3932,2	0,752	21,73913043	16,33920267	77,62%
120	4325	287,3	2391,5	1588,9	134,7	4402,4	0,837	21,73913043	18,19148243	86,42%
180	4275,3	320,5	2449	1639,8	142,5	4551,8	0,875	21,73913043	19,02748026	90,39%
240	4250,9	336,5	2889,2	1862,4	144,3	5232,4	1,012	21,73913043	21,99807872	100%
5	4308,6	23,2	178,4	109,4	10,2	321,2	0,061	21,73913043	1,332306243	6,33%
15	4135,7	58,6	448,9	314,8	23,2	845,5	0,168	21,73913043	3,653669733	17,36%
30	4177,7	155,6	1215,9	845	67,8	2284,3	0,450	21,73913043	9,771935529	46,42%
60	4370,5	280,3	2322,8	1561,2	129,6	4293,9	0,808	21,73913043	17,5584229	83,41%
90	4141,9	274,6	2290,3	1575,3	126,1	4266,3	0,847	21,73913043	18,40841876	87,45%
120	4138,2	277,6	2324,4	1606,9	126,1	4335	0,861	21,73913043	18,72157271	88,94%
180	4056	273,9	2362,2	1600,2	119,1	4355,4	0,883	21,73913043	19,1908762	91,17%
240	4179,6	297,8	2530	1623,8	136	4587,6	0,902	21,73913043	19,61622919	93,19%

**Tabela 7E.** Formação de biodiesel metílico usando o 15%  $K_2CO_3$ /85%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4328,3	89,4	762,2	502,5	33,1	1387,2	0,263	21,73913043	5,727781322	27,21%
15	3962,3	248	2143,6	1410,3	101,6	3903,5	0,810	21,73913043	17,60643926	83,64%
30	4293,2	275	2251	1576,1	130,6	4232,7	0,811	21,73913043	17,61980391	83,70%
60	4182	272,3	2314,9	1543	119,8	4250	0,835	21,73913043	18,16224814	86,28%
90	4210,4	285,3	2369,2	1605,7	123	4383,2	0,856	21,73913043	18,60512678	88,39%
120	4216,5	313,3	2521,8	1791,3	145,3	4771,7	0,930	21,73913043	20,2248696	96,08%
180	4160,9	307,7	2546,2	1774,5	144,5	4772,9	0,943	21,73913043	20,50027846	97,39%
240	4038,1	300,3	2529,1	1711	134,4	4674,8	0,952	21,73913043	20,6895321	98,29%
5	4262,6	93,6	779,2	528,8	37,7	1439,3	0,278	21,73913043	6,034502176	28,67%
15	4288,8	270,5	2208,1	1609,2	120	4207,8	0,807	21,73913043	17,53412097	83,30%
30	4264,5	300,2	2508,1	1732,7	146,5	4687,5	0,904	21,73913043	19,64435914	93,32%
60	3972,5	280,9	2336,2	1628,4	130,1	4375,6	0,906	21,73913043	19,68513562	93,52%
90	4233,6	298,1	2506,6	1737,6	139,2	4681,5	0,909	21,73913043	19,76241016	93,88%
120	4216,4	302,7	2542,4	1726,9	150,1	4722,1	0,921	21,73913043	20,01511449	95,08%
180	4148,5	307,5	2620,9	1746,3	143,2	4817,9	0,955	21,73913043	20,75541353	98,60%
240	4089	311,3	2664,3	1752,2	142,7	4870,5	0,979	21,73913043	21,28732744	100 %



**Tabela 8E.** Formação de biodiesel metílico usando o 25%  $K_2CO_3$ /75%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4174,4	222,4	1858,3	1240,9	94,7	3416,3	0,673	21,73913043	14,62603615	69,48%
15	4223,8	277,5	2298,2	1572,5	122	4270,2	0,831	21,73913043	18,06797886	85,83%
30	4177,6	281,8	2284,4	1629	128,5	4323,7	0,851	21,73913043	18,49666376	87,87%
60	4182,9	300,9	2442	1727,4	140,8	4611,1	0,906	21,73913043	19,70115837	93,59%
90	4214,9	307,6	2489,2	1718	145	4659,8	0,909	21,73913043	19,75807844	93,86%
120	4118,5	297,7	2479,2	1716,8	141,6	4635,3	0,925	21,73913043	20,11423317	95,55%
180	4182,6	312,7	2556	1763,5	146	4778,2	0,939	21,73913043	20,41656587	96,99%
240	4190,1	333,1	2728,4	1916,2	159,8	5137,5	1,008	21,73913043	21,91251117	100 %

**Tabela 9E.** Formação de biodiesel metílico usando o 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4170,2	102,4	841,4	541,7	41,8	1527,3	0,301	21,73913043	6,5453394	31,09%
15	4278,8	291,4	2339,6	1563,5	127,5	4322	0,830	21,73913043	18,05208953	85,76%
30	4335,3	302,8	2462	1675,1	127,7	4567,6	0,866	21,73913043	18,82927559	89,45%
60	4177,7	294	2355,7	1634,7	118,7	4403,1	0,866	21,73913043	18,83588378	89,48%
90	4242,7	313,6	2479,1	1737,2	127,3	4657,2	0,902	21,73913043	19,61766293	93,20%
120	3959,8	301,2	2461,9	1610,7	122,3	4496,1	0,933	21,73913043	20,29211964	96,40%
180	4313,9	324,3	2725,3	1822,9	134,9	5007,4	0,954	21,73913043	20,74468836	98,55%
240	4122,4	321,9	2611,2	1732,1	137,1	4802,3	0,958	21,73913043	20,81919155	98,90%
5	3582,8	69,8	590,2	393	26,9	1079,9	0,248	21,73913043	5,386735844	25,59%
15	3693,2	205,8	1675	1160,4	96,8	3138	0,699	21,73913043	15,18500068	72,14%
30	3807	246,9	2100,4	1415,4	94,6	3857,3	0,833	21,73913043	18,10778144	86,02%
60	3791	282,1	2362,4	1580,9	133,3	4358,7	0,945	21,73913043	20,54792148	97,61%
90	3908,7	284,3	2364,9	1619,8	132,4	4401,4	0,926	21,73913043	20,12441218	95,60%
120	3512,7	278,4	2320,5	1600,3	124,3	4323,5	1,012	21,73913043	21,99677973	100%
180	3699,3	298,6	2509,4	1723,3	141,8	4673,1	1,039	21,73913043	22,57616786	100%
240	3934,3	304,3	2587,4	1663,9	139,2	4694,8	0,981	21,73913043	21,32624168	100%

**Tabela 10E.** Formação de biodiesel metílico usando o 45%  $K_2CO_3$ /55%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4286,6	120,8	1053	667,8	50,1	1891,7	0,363	21,73913043	7,886857747	37,47%
15	4446,6	292,1	2428,8	1430,2	137,3	4288,4	0,793	21,73913043	17,23581909	81,88%
30	4320,3	294,5	2473,5	1667,3	134,6	4569,9	0,870	21,73913043	18,90416482	89,81%
60	4180,8	281,3	2413,6	1646,7	130,5	4472,1	0,879	21,73913043	19,11687134	90,82%
90	4238,5	287,2	2496,2	1655,3	139,9	4578,6	0,888	21,73913043	19,30568518	91,71%
120	4337,2	315,7	2661,5	1816,9	147,4	4941,5	0,937	21,73913043	20,36170092	96,73%
180	4411,6	327,5	2784,6	1834,6	141	5087,7	0,948	21,73913043	20,61057321	97,91%
240	4038,5	307,3	2722,5	1723	141,1	4893,9	0,996	21,73913043	21,65707034	100%
5	4021,8	111,2	947,6	603,5	47,8	1710,1	0,350	21,73913043	7,599162659	36,10%
15	4087,9	252,9	2072,3	1457,3	115,1	3897,6	0,784	21,73913043	17,03969068	80,95%
30	4273	271,8	2322,6	1497	130,2	4221,6	0,812	21,73913043	17,65667372	83,88%
60	4490,4	284,4	2453	1676,5	136,5	4550,4	0,833	21,73913043	18,11045031	86,04%
90	4253,5	281,7	2376,3	1526,8	136,1	4320,9	0,835	21,73913043	18,15484234	86,25%
120	4068,2	265,9	2250,5	1556,3	122,5	4195,2	0,848	21,73913043	18,42956472	87,55%
180	4421,9	311,5	2632	1704,8	133,8	4782,1	0,889	21,73913043	19,32744473	91,82%
240	4034,3	298,1	2514,5	1712,8	139,4	4664,8	0,951	21,73913043	20,66472078	98,17%

Tabela 10E. Continuação

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4332	246,3	2046,3	1398,7	108,1	3799,4	0,721	21,73913043	15,67441257	74,46%
15	4268,4	256,5	2178,6	1469,9	117,3	4022,3	0,775	21,73913043	16,84123947	80,01%
30	3981,4	256,5	2147,4	1457,7	120,1	3981,7	0,822	21,73913043	17,87299881	84,91%
60	4246,7	274,8	2254	1600,1	129,6	4258,5	0,824	21,73913043	17,92131085	85,14%
90	4170,7	272,8	2297,3	1581,3	131,3	4282,7	0,844	21,73913043	18,35157762	87,18%
120	4176,9	283,7	2281,3	1679,3	131	4375,3	0,861	21,73913043	18,72054389	88,93%
180	4291,5	300,8	2506,7	1746,1	142,2	4695,8	0,900	21,73913043	19,5553313	92,90%
240	4098	286,9	2533	1702,7	141,3	4663,9	0,936	21,73913043	20,33957994	96,63%

**Tabela 11E.** Áreas dos picos dos cromatogramas e quantificação do biodiesel etílico obtido para o catalisador 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, 1:9 e 1:6.

Óleo: álcool	Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
1:12	5	4270	21,2	165,4	109,4	9,1	305,1	0,059	21,73913043	1,276965124	6,07%
	15	4147,8	62,1	483,7	330,9	27,7	904,4	0,179	21,73913043	3,896794018	18,51%
	30	4288,7	137,2	1112,3	755,8	60,2	2065,5	0,396	21,73913043	8,607246384	40,89%
	60	4365,6	240,8	1995,3	1280,2	109,2	3625,5	0,683	21,73913043	14,84187167	70,51%
	90	4505,3	287,4	2301,4	1562	130,3	4281,1	0,781	21,73913043	16,98229421	80,68%
	120	4126,7	294	2475,4	1667,7	137,6	4574,7	0,911	21,73913043	19,81182233	94,12%
	180	4389,1	318,7	2674,8	1769,4	141,9	4904,8	0,919	21,73913043	19,97149292	94,88%
	240	4586,6	339,9	2907,4	1926	151,3	5324,6	0,954	21,73913043	20,74726359	98,56%
1:12	5	3705,4	33,5	267,4	180,2	13,4	494,5	0,110	21,73913043	2,385041291	11,33%
	15	3584,6	113,4	903,7	619,5	52,1	1688,7	0,387	21,73913043	8,419310112	40,00%
	30	3665,9	171,9	1414,8	938,3	78,2	2603,2	0,584	21,73913043	12,69087671	60,29%
	60	3728,1	247,4	2073,3	1380,8	113,1	3814,6	0,841	21,73913043	18,28631324	86,87%
	90	3882,5	281,4	2365,9	1575,1	128,8	4351,2	0,921	21,73913043	20,0291392	95,15%
	120	3816,9	298,1	2503,3	1660,1	138,5	4600	0,991	21,73913043	21,53831643	100%
	180	3614,4	295,6	2466,6	1638,6	135	4535,8	1,032	21,73913043	22,42757856	100%
	240	3907	313,6	2676,2	1704,5	133,9	4828,2	1,016	21,73913043	22,08546481	100%

Tabela 11E. Continuação

Óleo: álcool	Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
1:9	5	4391,1	11,1	55,5	57,7	4,8	129,1	0,024	21,73913043	0,52543333	2,50%
	15	4326,7	40	314,9	207,1	16,8	578,8	0,110	21,73913043	2,390762539	11,36%
	30	4291,4	111	872,2	584,4	48,9	1616,5	0,310	21,73913043	6,731958274	31,98%
	60	4448,1	190	1530	1057,3	83,8	2861,1	0,529	21,73913043	11,49537646	54,61%
	90	4341,5	196,9	1629	1085,1	89	3000	0,568	21,73913043	12,34940839	58,67%
	120	4149,5	215,7	1823,5	1168,8	93,7	3301,7	0,654	21,73913043	14,22022749	67,55%
	180	4351,1	226,2	1929,5	1282,4	107,3	3545,4	0,670	21,73913043	14,56233036	69,18%
	240	4461,9	246,1	2066,5	1388,4	110	3811	0,702	21,73913043	15,26454345	72,52%
1:6	5	4209,7	10,4	80,6	53,6	4,1	148,7	0,029	21,73913043	0,631283625	3,00%
	15	4132,1	46,7	348,3	243,7	19,6	658,3	0,131	21,73913043	2,847198428	13,53%
	30	4236	83,5	657,1	446,1	36,5	1223,2	0,237	21,73913043	5,16067161	24,52%
	60	4089,4	129	1034,3	691	79,8	1934,1	0,389	21,73913043	8,45247774	40,15%
	90	4333,7	140,8	1156,1	779,9	63,4	2140,2	0,406	21,73913043	8,825924725	41,93%
	120	4532,9	161	1352,9	905,8	71,5	2491,2	0,452	21,73913043	9,821937368	46,66%
	180	4214,1	163,6	1295,5	913,2	72,7	2445	0,477	21,73913043	10,3690443	49,26%
	240	4391,1	194,5	1543,8	1049,9	85,6	2873,8	0,538	21,73913043	11,69628431	55,56%

**Tabela 12E.** Formação de biodiesel metílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) nas razões molares de óleo: álcool de 1:12; 1:9; 1:6 sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 3 h de reação.

Óleo: álcool	Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
1:12	15	4391,2	278,5	2210,8	1552,9	107,3	4149,5	0,777	21,73913043	16,88796245	80,23%
	30	4171,9	286,6	2208,6	1640,2	127,6	4263	0,840	21,73913043	18,26190782	86,75%
	60	4189,6	312	2431,6	1784,3	136,1	4664	0,915	21,73913043	19,8953088	94,51%
	90	4237,9	315,6	2460,4	1783,9	135,7	4695,6	0,911	21,73913043	19,80181928	94,07%
	120	5762,7	433,9	3550,4	2414,4	172	6570,7	0,937	21,73913043	20,37747322	96,81%
	180	4330	348,7	2784	1877,4	141	5151,1	0,978	21,73913043	21,26066224	100%
1:9	15	4560,7	289,5	2314,9	1638,7	119,3	4362,4	0,786	21,73913043	17,09458974	81,21%
	30	4310,6	290	2313,8	1624,3	125,7	4353,8	0,830	21,73913043	18,05075842	85,75%
	60	4346,7	307,5	2307,5	1756	123,6	4494,6	0,850	21,73913043	18,47974966	87,79%
	90	4239,9	300,9	2425	1671,9	114,2	4512	0,875	21,73913043	19,01858407	90,35%
	120	4038,3	284	2282,2	1655,5	114,3	4336	0,883	21,73913043	19,18913499	91,16%
	180	4348,3	325,9	2585,8	1811,5	126,4	4849,6	0,917	21,73913043	19,93201122	94,69%
1:6	15	4478,5	270,1	2124,9	1466,2	105,6	3966,8	0,728	21,73913043	15,82969071	75,20%
	30	4154,7	260,9	2044	1582,2	97,9	3985	0,789	21,73913043	17,14167904	81,43%
	60	4245,4	271,3	2138,2	1585,5	104,3	4099,3	0,794	21,73913043	17,25662217	81,98%
	90	4037,4	269,9	2190,9	1428,9	105,7	3995,4	0,814	21,73913043	17,68573812	84,02%
	120	4052,9	269,9	2170,9	1512,1	106,9	4059,8	0,823	21,73913043	17,90207839	85,05%
	180	4297,8	304,4	2302,2	1738	110,7	4455,3	0,852	21,73913043	18,52658847	88,01%

**Tabela 13E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco), reações realizadas com catalisador reutilizado nas razões molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Reuso do catalisador	Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
1	240	3907	313,6	2676,2	1704,5	133,9	4828,2	1,016	21,73913043	22,08546481	100%
2	240	4396,1	249,4	1915,8	1382,4	99,9	3647,5	0,633	26,77173913	16,94853444	80,52%
3	240	4369,3	127,9	971	690,3	51,8	1841	0,321	19,27173913	6,195703984	29,43%
4	240	4431,7	126,4	1021,7	695,1	51	1894,2	0,326	16,59782609	5,412956245	25,71%

**Tabela 14E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 27% $K_2CO_3$ /50%Sepiolita/23% $Fe_3O_4$  (cilindro sólido), reutilizado pela segunda vez, reação realizada na razão molares de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
240	4345,8	216	1499,5	1127,8	80,1	2923,4	0,513	14,65217391	7,520529168	35,73%

**Tabela 15E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro oco) (cilindro sólido) reutilizado pela segunda vez, reação realizada na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
240	4527,4	210,6	1732,8	1193,6	92	3229	0,544	14	7,618597718	36,19%



**Tabela 16E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (pó), reação realizada na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	3916,1	115,5	921	635,2	54	1725,7	0,336	21,73913043	7,309396522	34,72%
15	3839,3	198,2	1653,1	1143,5	86,1	3080,9	0,612	21,73913043	13,31053616	63,23%
30	3864,5	228,1	1859,2	1238,6	102,6	3428,5	0,677	21,73913043	14,71569705	69,91%
60	3844,1	248,2	2154,5	1424,2	124,2	3951,1	0,784	21,73913043	17,04878136	80,99%
90	4015,7	273,6	2215,8	1583,3	123,9	4196,6	0,797	21,73913043	17,33430014	82,35%
120	3778	268,8	2278,3	1516,7	127,2	4191	0,846	21,73913043	18,40033389	87,41%
180	3920,4	270	2293,6	1955,2	133,2	4652	0,905	21,73913043	19,68245748	93,50%
240	3814,9	290,2	2387,9	1628,2	134,5	4440,8	0,888	21,73913043	19,30847848	91,73%
5	3867,5	259,2	2073,6	1516,5	119,7	3969	0,783	21,73913043	17,02239927	80,87%
15	3708,9	252,7	2099	1438,4	120,1	3910,2	0,804	21,73913043	17,48734362	83,08%
30	3758,1	275,1	2276,3	1559,8	137,5	4248,7	0,863	21,73913043	18,75243769	89,09%
60	3936	288,3	2387,6	1634,3	140,2	4450,4	0,863	21,73913043	18,75486548	89,10%
90	3861,1	283,3	2370	1734,8	133,9	4522	0,894	21,73913043	19,42627376	92,29%
120	3854,3	312,8	2552,5	1804,4	148,4	4818,1	0,954	21,73913043	20,73482102	98,50%
180	3829,3	303,1	2581,8	1706,6	151,5	4743	0,945	21,73913043	20,54488569	97,60%
240	4087,5	312,7	2623,5	1732,1	153,7	4822	0,900	21,73913043	19,56768447	92,96%

**Tabela 17E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro sólido), preparado por impregnação, reação realizada na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4238,5	7,5	56,7	39,3	2,7	106,2	0,019	21,73913043	0,415606495	1,97%
15	4072,2	32,6	253,2	175,7	13,5	475	0,089	21,73913043	1,934792995	9,19%
30	4173,1	71,3	562,3	373,7	30,1	1037,4	0,190	21,73913043	4,123418815	19,59%
60	4072,3	133	1062,4	739,6	59,3	1994,3	0,374	21,73913043	8,123079831	38,59%
90	4509,9	199,1	1656,2	1097,9	91,3	3044,5	0,515	21,73913043	11,19744821	53,19%
120	4112,8	246,9	2040,2	1339,7	110,5	3737,3	0,693	21,73913043	15,07267609	71,60%
180	4395,6	308,5	2596,2	1697,4	131,2	4733,3	0,822	21,73913043	17,86141507	84,85%
240	4264,8	354,6	3003	1971,3	164,5	5493,4	0,983	21,73913043	21,36547488	100%
5	4381,8	229,3	1969,1	1312,8	100,7	3611,9	0,629	21,73913043	13,67266469	64,95%
15	4211,7	248,2	2076,7	1422,9	105,5	3853,3	0,698	21,73913043	15,1755832	72,09%
30	4250,6	193,2	2333,9	1694,5	135,3	4356,9	0,782	21,73913043	17,00189582	80,77%
60	4235,9	296,6	2522,8	1727,8	143,7	4690,9	0,845	21,73913043	18,36878675	87,26%
90	4173,9	296,6	2547,8	1638,5	142,6	4625,5	0,846	21,73913043	18,38174097	87,32%
120	4240,4	340,3	2704,8	2024,8	160,9	5230,8	0,941	21,73913043	20,46120872	97,20%
180	4249,5	329,4	2740,1	1923,8	158,3	5151,6	0,925	21,73913043	20,10825099	95,53%
240	4421,2	353,8	3011,3	1969,1	166,7	5500,9	0,949	21,73913043	20,63780882	98,04%

**Tabela 18E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador com 35%  $K_2CO_3$ /65%  $\gamma-Al_2O_3$  (cilindro sólido), preparado extrusão da fase ativa junto ao suporte, reação realizada na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	3451,1	8,2	64,7	48,4	4,3	125,6	0,028	21,73913043	0,603673473	2,87%
30	3370,1	24,1	167	131,3	9,6	332	0,075	21,73913043	1,634049816	7,76%
60	3386,1	49,5	382,4	280,2	22,9	735	0,166	21,73913043	3,600456396	17,10%
90	3346,3	74,1	572,7	420,5	31,9	1099,2	0,251	21,73913043	5,448561317	25,88%
120	3433,5	94,1	737,3	542,4	43,5	1417,3	0,315	21,73913043	6,846911774	32,53%
180	3470,5	128,1	1034,4	756,6	58,2	1977,3	0,435	21,73913043	9,45040703	44,90%
240	3427,3	168,9	1378,7	975,7	74,9	2598,2	0,578	21,73913043	12,57449214	59,74%
5	3480,7	41	358,9	233,5	15,7	649,1	0,142	21,73913043	3,093249934	14,69%
15	3371	47,8	386	260,5	18	712,3	0,161	21,73913043	3,504888353	16,65%
30	3496,9	76,1	592,4	433,9	31,6	1134	0,247	21,73913043	5,378978865	25,55%
60	3631	122,4	974,7	714,8	54,5	1866,4	0,392	21,73913043	8,526061742	40,50%
90	3547	150,5	1185,8	852,1	64,4	2252,8	0,485	21,73913043	10,53492493	50,05%
120	3556,2	155,8	1279,8	917,1	61,4	2414,1	0,518	21,73913043	11,26001774	53,49%
180	3494,5	176	1323	998,1	78,6	2575,7	0,562	21,73913043	12,22588284	58,08%
240	3648,4	182,4	1482,7	1094,7	78	2837,8	0,593	21,73913043	12,90177114	61,29%

**Tabela 19E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores  $K_2CO_3$ /Sepiolita (cilindro oco), nas proporções de 15, 25 e 35% de  $K_2CO_3$  impregnado sobre a sepiolita, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
*240	4325,6	5,7	39,1	28,7	2,1	75,6	0,013	21,73913043	0,289898144	1,38%
**240	4301,4	34,5	259,9	183,1	15,6	493,1	0,087	21,73913043	1,901494914	9,03%
***240	0,0098	4173,7	60,4	469	337,2	25,1	0,163	21,73913043	3,543786372	16,84%
***240	3423,1	47,1	346,6	265,4	20,4	679,5	0,151	21,73913043	3,292606802	15,64%
*240	4538,6	8,5	61,2	46	3,6	119,3	0,020	21,73913043	0,43600205	2,07%
**240	4387,4	26,9	205,7	139,4	10,4	382,4	0,067	21,73913043	1,445708216	6,87%
***240	4189,8	335,5	2805,3	1947	153,1	5240,9	0,954	21,73913043	20,74830278	98,57%
***240	3224,2	325,7	2602,9	2048	149,9	5126,5	1,213	21,73913043	26,37357385	100%

\*15%  $K_2CO_3$ ; \*\*25%  $K_2CO_3$ ; \*\*\*35%  $K_2CO_3$

**Tabela 20E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	4147,8	9,3	43,6	44,5	3,6	101	0,019	21,73913043	0,40389973	1,92%
30	4277,7	20,1	119,6	98,7	8,2	246,6	0,044	21,73913043	0,956208819	4,54%
60	4253,5	60,6	330,6	311,1	28,1	730,4	0,131	21,73913043	2,848290778	13,53%
90	4142,8	30,1	599,6	481,7	40,6	1152	0,212	21,73913043	4,612416403	21,91%
120	4428,8	124,3	994,7	733,8	56,5	1909,3	0,329	21,73913043	7,150857119	33,97%
180	4228,5	177,2	1389,7	997	80,3	2644,2	0,477	21,73913043	10,37236909	49,27%
240	4296	210,5	1710,7	1171,4	99	3191,6	0,567	21,73913043	12,32293564	58,54%
5	4156,4	11,9	68,7	56,8	3,9	141,3	0,026	21,73913043	0,563890557	2,68%
15	4153,1	54,5	399,6	293,2	22,1	769,4	0,141	21,73913043	3,072909641	14,60%
30	4025,2	171,8	1187,8	950,4	77,1	2387,1	0,452	21,73913043	9,836784228	46,73%
60	4198,7	198	1585,7	1111,2	90,9	2985,8	0,543	21,73913043	11,79548669	56,04%
90	4275,1	214,2	1774,3	1227,6	95,8	3311,9	0,591	21,73913043	12,84993508	61,04%
120	4003,2	206,8	1651	1192,7	90,6	3141,1	0,599	21,73913043	13,01500895	61,83%
180	4305,7	229,1	1853,8	1317,6	97,2	3497,7	0,620	21,73913043	13,47437986	64,01%
240	4206,9	251,6	2001,4	1449,8	120,3	3823,1	0,693	21,73913043	15,07382488	71,61%

**Tabela 21E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/17%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	4206,9	251,6	2001,4	1449,8	120,3	3823,1	0,016	21,73913043	0,35806871	1,70%
15	3863,4	6,6	41,7	33	2,1	83,4	0,060	21,73913043	1,312096973	6,23%
30	3993,5	22,7	166,1	118,1	9	315,9	0,126	21,73913043	2,745898836	13,04%
60	4009,8	46,3	340	257,1	20,4	663,8	0,243	21,73913043	5,272639402	25,05%
90	4075,8	88,5	672,4	495	39,7	1295,6	0,350	21,73913043	7,614238771	36,17%
120	4055,8	124,3	981,1	698,3	58,1	1861,8	0,399	21,73913043	8,67151879	41,19%
180	4039,5	143,3	1109,4	794,7	64,4	2111,8	0,490	21,73913043	10,65135608	50,60%
240	4259,3	187	1501,4	1040,3	91,8	2820,5	0,505	21,73913043	10,98393287	52,18%
5	3933,3	18,1	155,9	94	6,6	274,6	0,053	21,73913043	1,15801306	5,50%
15	3852,8	58,4	463,6	324,8	23,3	870,1	0,172	21,73913043	3,745956241	17,80%
30	3845,8	129,2	955,3	723,5	53,9	1861,9	0,369	21,73913043	8,030445763	38,15%
60	3894,6	168,7	1418,1	981,5	71,8	2640,1	0,517	21,73913043	11,24417287	53,42%
90	3915,4	187,3	1493,4	1086,7	85,2	2852,6	0,556	21,73913043	12,08466839	57,41%
120	3800,1	188,6	1516,6	1085,7	88,3	2879,2	0,578	21,73913043	12,56743955	59,70%
180	3816,3	204,7	1694,7	1174,6	88,3	3162,3	0,632	21,73913043	13,744551	65,29%
240	4420,4	250,9	2096,4	1454,1	115,1	3916,5	0,676	21,73913043	14,69625087	69,82%

**Tabela 22E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	3473,5	7,1	32,6	33,9	2,4	76	0,017	21,73913043	0,362924499	1,72%
15	3328,2	21,9	149,4	116,6	8	295,9	0,068	21,73913043	1,474706333	7,01%
30	3355,2	37	212,8	189,1	17,5	456,4	0,104	21,73913043	2,256301951	10,72%
60	3555	78,5	493,7	412,8	34,5	1019,5	0,219	21,73913043	4,756829897	22,60%
90	3393,2	93	623,9	494,8	40,4	1252,1	0,282	21,73913043	6,120678298	29,08%
120	3367,6	110,6	871,9	611,1	49	1642,6	0,372	21,73913043	8,090610878	38,44%
180	3484,7	150,4	1143,5	871,3	67,5	2232,7	0,489	21,73913043	10,62759445	50,49%
240	3228,4	197	1643,1	1142,3	87,4	3069,8	0,726	21,73913043	15,77221685	74,93%
5	3383	37,2	259,4	194,2	11,5	502,3	0,113	21,73913043	2,462811522	11,70%
15	3492	58,2	350,6	308,3	22,6	739,7	0,162	21,73913043	3,513592408	16,69%
30	3561,5	109,7	814	620,5	43,8	1588	0,340	21,73913043	7,395840658	35,13%
60	3592,3	162,1	1300,9	893	70,8	2426,8	0,515	21,73913043	11,20550373	53,23%
90	3420,3	176,5	1165,5	966,4	81,3	2389,7	0,533	21,73913043	11,58908584	55,06%
120	3495,3	165,4	1227,3	981	72,7	2446,4	0,534	21,73913043	11,60948641	55,15%
180	3408,9	199,3	1238,6	1118,4	79,5	2635,8	0,590	21,73913043	12,82531937	60,93%
240	3766	200,7	1618,6	1158,5	89,3	3067,1	0,621	21,73913043	13,50882628	64,17%

**Tabela 23E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	3672,3	13,7	79	69,4	5,5	167,6	0,035	21,73913043	0,757017393	3,60%
30	3418	29,1	152,5	152,8	12,7	347,1	0,077	21,73913043	1,684428387	8,00%
60	3521,9	62,6	362,7	319,6	25,7	770,6	0,167	21,73913043	3,629292578	17,24%
90	3494	85,4	388,2	427,7	39	940,3	0,205	21,73913043	4,463890491	21,21%
120	3495,8	122,5	938,9	673,7	55,1	1790,2	0,391	21,73913043	8,494248676	40,35%
180	3587,9	155,3	1262,7	887,1	70,6	2375,7	0,505	21,73913043	10,98300709	52,18%
240	3468,3	186,8	1502,8	1066,7	76,9	2833,2	0,623	21,73913043	13,54972789	64,37%
5	3718,7	13,7	101,5	70,9	4,7	190,8	0,039	21,73913043	0,851054207	4,04%
15	3787,9	66,9	534,5	372,7	25,9	1000	0,201	21,73913043	4,378965174	20,80%
30	3663,6	155,7	1168,7	884	66	2274,4	0,474	21,73913043	10,29742868	48,92%
60	3606,4	167,1	1194,1	970,5	72,2	2403,9	0,509	21,73913043	11,05636836	52,52%
90	3691,6	198,9	1439,2	1177,5	87,9	2903,5	0,600	21,73913043	13,04599445	61,98%
120	3612,2	193,5	1468	1160,3	86,3	2908,1	0,614	21,73913043	13,35388231	63,44%
180	3361,3	205,8	1513,7	1182,5	94,2	2996,2	0,680	21,73913043	14,78541506	70,24%
240	3505,4	212,1	1703,6	1269	95,1	3279,8	0,714	21,73913043	15,51957327	73,73%



**Tabela 24E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 35%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/65% Sepiolita (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	43351,3	595,2	4337,6	3088,1	170,7	8191,6	0,144	21,73913043	3,134271461	14,89%
30	43069,5	1754,9	13149,7	9912,7	542,6	25359,9	0,449	21,73913043	9,766696744	46,40%
60	45445,1	3333,1	31371,5	16180,5	1246,8	52131,9	0,875	21,73913043	19,02770837	90,39%
90	42669,2	3147	31272,9	14487,4	1115,6	50022,9	0,895	21,73913043	19,44573494	92,38%
120	43248,2	3440	34954,6	15991,2	1202,1	55587,9	0,981	21,73913043	21,31975586	100%
180	44636,8	3330,7	35967,9	13969,9	1202,7	54471,2	0,931	21,73913043	20,24155564	96,16%
240	42174,8	3302	35262,4	15065,5	1082,6	54712,5	0,990	21,73913043	21,51808032	100%
5	41199,7	567	4741,5	3198,2	108,7	8615,4	0,160	21,73913043	3,468577388	16,48%
15	42702,7	1258,8	10855,2	7103,3	284,9	19502,2	0,348	21,73913043	7,57527262	35,99%
30	42160,6	1541,2	14852,8	7510,6	416,3	24320,9	0,440	21,73913043	9,568477845	45,46%
60	48361,2	1979,7	18695,3	10038,8	485,9	31199,7	0,492	21,73913043	10,70097491	50,84%
90	45083,4	1972,6	17328,1	10782,6	589,6	30672,9	0,519	21,73913043	11,28517177	53,61%
120	44232,4	2069,2	18783,8	9629	543,6	31025,6	0,535	21,73913043	11,63455243	55,27%
180	40904,5	1878,9	16187,9	10056,9	543	28666,7	0,535	21,73913043	11,6245623	55,22%
240	41894	2130,8	21644,7	10334,6	596,6	34706,7	0,632	21,73913043	13,74141608	65,28%

**Tabela 25E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 32%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/59%Sepiolita/9%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	39127,1	94,9	659,9	419,1	27,9	1201,8	0,023	21,73913043	0,509476945	2,42%
30	37636,4	459,2	3064,9	1834,7	142,7	5501,5	0,112	21,73913043	2,424616399	11,52%
60	38919,5	1623,7	15510,5	6963,7	547,1	24645	0,483	21,73913043	10,50344019	49,90%
90	38829,5	2548,2	25769	12816,5	1014,7	42148,4	0,828	21,73913043	18,00484103	85,53%
120	38845,1	2893,9	30665,2	13248,1	1044,7	47851,9	0,940	21,73913043	20,43303783	97,07%
180	37871,7	2882,9	28159,8	15119,6	1073,2	47235,5	0,952	21,73913043	20,68824796	98,28%
240	39785,8	3063,3	32412,8	13255,6	1130,5	49862,2	0,956	21,73913043	20,78803013	98,76%
5	38127,9	82	616,6	531,1	17,5	1247,2	0,025	21,73913043	0,54257929	2,58%
15	40193,9	334,8	2675,9	1993,2	70,6	5074,5	0,096	21,73913043	2,094127431	9,95%
30	41647,3	783,4	6183,8	4875,7	198,4	12041,3	0,221	21,73913043	4,795749849	22,78%
60	39528,6	1331,8	11754,8	6895,5	318,1	20300,2	0,392	21,73913043	8,518416683	40,47%
90	37090,4	1516,7	13756,2	7356,6	448,1	23077,6	0,475	21,73913043	10,32046157	49,03%
120	35820,5	1736,4	14374,9	9576,9	517,1	26205,3	0,558	21,73913043	12,13465654	57,65%
180	39337,9	1815,2	17671,6	8095	534,4	28116,2	0,545	21,73913043	11,85537916	56,32%
240	39035,1	1978,5	19240,8	10232,4	562,1	32013,8	0,626	21,73913043	13,60353967	64,62%

**Tabela 26E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 29%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/54%Sepiolita/17% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	45455,4	59,5	399,7	279,7	19,7	758,6	0,013	21,73913043	0,276819928	1,32%
30	45051,5	324,5	2420,2	1642,2	65,4	4452,3	0,075	21,73913043	1,639249881	7,79%
60	42199,3	1290,8	10318,5	5527,4	434,2	17570,9	0,318	21,73913043	6,906511774	32,81%
90	42081,2	1716,5	15068,3	7754	574,6	25113,4	0,455	21,73913043	9,898910432	47,03%
120	42784,8	2323	19826,4	10297,5	763,2	33210,1	0,592	21,73913043	12,87510186	61,16%
180	44784,4	3148	32013,5	12500,9	1060,3	48722,7	0,830	21,73913043	18,04573532	85,73%
240	43149,3	3263	35185,5	12365,7	1264,2	52078,4	0,921	21,73913043	20,01952988	95,10%
5	42659,7	72,1	523,8	359,6	16,2	971,7	0,017	21,73913043	0,377819529	1,79%
15	44300,5	123,8	196,4	607,3	24,3	951,8	0,016	21,73913043	0,356374868	1,69%
30	42583,7	306,5	2357,8	1712,7	61,6	4438,6	0,080	21,73913043	1,728910897	8,21%
60	42650,3	559,3	5111,1	2170,3	104,2	7944,9	0,142	21,73913043	3,089842492	14,68%
90	42425,9	848,2	6218,8	3580,5	186,7	10834,2	0,195	21,73913043	4,235803266	20,12%
120	43475,1	901,3	8332,5	3967,4	162,6	13363,8	0,235	21,73913043	5,098698999	24,22%
180	43754,4	1141,5	10650,8	4891	269,1	16952,4	0,296	21,73913043	6,426573144	30,53%
240	44413,9	1396,1	12926,1	6788,3	325,2	21435,7	0,368	21,73913043	8,005505428	38,03%

**Tabela 27E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	44345,1	59,3	427,1	204,6	24,6	715,6	0,012	21,73913043	0,267666913	1,27%
30	45050,7	468,9	3754,4	1860,6	161	6244,9	0,106	21,73913043	2,29929101	10,92%
60	43199	1376,5	10773,7	4944,4	477,1	17571,7	0,310	21,73913043	6,746990254	32,05%
90	44536,7	2325,5	23335,8	9015,8	855,2	35532,3	0,609	21,73913043	13,23351708	62,87%
120	44744	2930,8	30266,7	9394,6	1053	43645,1	0,744	21,73913043	16,17970813	76,86%
180	43890,2	3494,4	38132,1	11678,2	1364,2	54668,9	0,950	21,73913043	20,6605925	98,15%
240	42062	3294,9	37358,9	12007,2	1306	53967	0,979	21,73913043	21,28179982	100%
5	41350,3	65,2	476,7	339,6	14,3	895,8	0,017	21,73913043	0,359337374	1,71%
15	44447,7	239,7	1820,7	1298	51,4	3409,8	0,059	21,73913043	1,27247603	6,05%
30	43402,4	457,7	4146	2137	112,9	6853,6	0,120	21,73913043	2,619238255	12,44%
60	44501,9	921,4	7960,3	4368,4	240,9	13491	0,231	21,73913043	5,028466778	23,89%
90	42373,7	1096,7	10113,4	4412,4	272,9	15895,4	0,286	21,73913043	6,222215811	29,56%
120	43804,2	1289,4	11746,3	5950,7	330,6	19317	0,336	21,73913043	7,314656277	34,75%
180	44205,8	1573	12472,6	6363,6	394,3	20803,5	0,359	21,73913043	7,805974876	37,08%
240	43858,8	1611,7	14920,6	8343,5	428,9	25304,7	0,440	21,73913043	9,570055234	45,46%

**Tabela 28E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 25%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/46%Sepiolita/29%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido), reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento relativo (%)
5	0	0	0	0	0	0	0	21,73913043	0	0
15	41462,5	60,8	733,2	0	17,8	811,8	0,015	21,73913043	0,324760767	1,54%
30	40230,5	229,6	1734,9	1060,1	68,7	3093,3	0,059	21,73913043	1,275371206	6,06%
60	38908,3	955	7377,4	4281,1	286,5	12900	0,253	21,73913043	5,499427118	26,13%
90	39603	1525,1	12772,3	7293,9	456	22047,3	0,425	21,73913043	9,234158447	43,87%
120	38134,4	2059	17715	10201,8	638,9	30614,7	0,613	21,73913043	13,31628516	63,26%
180	39053,5	2701,5	24045,9	12729,5	870,9	40347,8	0,788	21,73913043	17,13680655	81,41%
240	41452	3001,3	32030,2	12549,2	1026,8	48607,5	0,895	21,73913043	19,45036662	92,40%
5	43190,5	49,4	352,8	302,5	8,7	713,4	0,013	21,73913043	0,273977482	1,30%
15	41808,3	191,5	1299,3	1308,9	33,8	2833,5	0,052	21,73913043	1,124166669	5,34%
30	40662,3	361,7	2703,3	2130,2	61,4	5256,6	0,099	21,73913043	2,144287367	10,19%
60	39178,5	78	547,1	5007,7	14,8	5647,6	0,110	21,73913043	2,391036036	11,36%
90	41906,6	530,2	4060,8	2933,5	95,4	7619,9	0,139	21,73913043	3,016038226	14,33%
120	42965,3	643,7	4635,6	3677,8	110,4	9067,5	0,161	21,73913043	3,500577621	16,63%
180	40403,5	791,5	6166,4	4244,9	172,5	11375,3	0,215	21,73913043	4,6699676	22,19%
240	43284,5	987,5	8699,1	5755,4	207,5	15649,5	0,276	21,73913043	5,997055357	28,49%

**Tabela 29E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/50% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido) misturando os compostos em pó, em seguida extrudado, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento (%)
5	35411,6	39,1	243,2	234,7	10,4	527,4	0,011	21,73913043	0,24703846	1,17%
15	34312,8	209,7	1476,2	1286	68,1	3040	0,068	21,73913043	1,469560334	6,98%
30	35204,4	527,8	4243,2	2914,5	181,3	7866,8	0,171	21,73913043	3,706561058	17,61%
60	35297,8	884,5	7534,4	4408,3	302,9	13130,1	0,284	21,73913043	6,170074275	29,31%
90	35537,5	1111	9285,3	5790,5	369	16555,8	0,355	21,73913043	7,727398246	36,71%
120	37512,1	1560,9	13364,3	8198,3	538,5	23662	0,481	21,73913043	10,46285168	49,70%
180	36660,6	1850,7	18286,8	7910	663,7	28711,2	0,598	21,73913043	12,99037752	61,71%
240	38617,1	2327	23160,7	9856,5	817,8	36162	0,714	21,73913043	15,53255076	73,79%
5	34791,2	237	2091,8	1242,7	43,3	3614,8	0,079	21,73913043	1,723395131	8,19%
15	34875,3	1774,6	17490,2	7652,7	501	27418,5	0,600	21,73913043	13,04054482	61,95%
30	35774,2	1992,4	19191,5	9294,5	509,7	30988,1	0,661	21,73913043	14,36795683	68,26%
60	35040	2186,8	21794,1	9538,4	588	34107,3	0,743	21,73913043	16,14556473	76,70%
90	35238,6	2337,9	23246,6	9493,7	645,7	35723,9	0,774	21,73913043	16,81551665	79,88%
120	33158,1	2318,3	25381,1	8314	652,3	36665,7	0,844	21,73913043	18,34173186	87,13%
180	36076,4	2664,4	26935,4	10388,9	805,3	40794	0,863	21,73913043	18,75612396	89,10%
240	32984,2	2474	26355,2	8866,6	738,9	38434,7	0,889	21,73913043	19,32802759	91,82%

**Tabela 30E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido) misturando os compostos em pó, em seguida extrudado, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento (%)
5	37896	80,1	606,6	448,5	27,5	1162,7	0,023	21,73913043	0,508913881	2,42%
15	39451	275,8	2347,7	1265	85,5	3974	0,077	21,73913043	1,670859157	7,94%
30	40806,3	662,4	5733,7	3273,5	223,8	9893,4	0,185	21,73913043	4,021502534	19,10%
60	39831,4	1112,6	9918,5	5203,9	342,4	16577,4	0,318	21,73913043	6,903365088	32,80%
90	38670,8	1431,4	13682,2	6290,4	433	21837	0,431	21,73913043	9,36655341	44,50%
120	38526,5	1717,5	14996,9	8410,8	602,3	25727,5	0,510	21,73913043	11,07663963	52,62%
180	38914,5	2090,4	20364,2	9246,9	693,8	32395,3	0,635	21,73913043	13,80831061	65,60%
240	37845,7	2480,1	25210,5	9778,2	874,6	38343,4	0,773	21,73913043	16,80521504	79,83%
5	40767,9	360,3	2939,6	2006,8	73,6	5380,3	0,101	21,73913043	2,189062431	10,40%
15	40782,9	1688,8	16134,2	7540,6	479,2	25842,8	0,483	21,73913043	10,5106956	49,93%
30	38541	2664,4	26163,6	11764,3	794	41386,3	0,819	21,73913043	17,81162812	84,62%
60	41070,9	2824	29416,9	11392,2	902,4	44535,5	0,827	21,73913043	17,98631144	85,45%
90	38299,3	2904,8	30615,4	10928,3	872,1	45320,6	0,903	21,73913043	19,62794403	93,24%
120	40963,5	3333,3	33203,2	13824,5	1099,8	51460,8	0,959	21,73913043	20,83768523	98,99%
180	38766	2903,2	30637,7	11046,1	991,3	45578,3	0,897	21,73913043	19,50190909	92,65%
240	43054,9	3087,2	32882,4	11483,8	940,2	48393,6	0,858	21,73913043	18,64383892	88,57%

**Tabela 31E.** Formação de biodiesel etílico e metílico usando os catalisadores 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cilindro sólido) misturando os compostos em pó, em seguida extrudado, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C e 65°C durante 4 h de reação.

Tempo (min)	Padrão Interno	C16: 0	C18: 2	C18: 1	C18: 0	Área total	Concentração de biodiesel (g/mL)	Óleo/densidade do biodiesel	Biodiesel no reator (g)	Rendimento (%)
5	41475,7	85,3	621,1	452,8	24	1183,2	0,022	21,73913043	0,473188774	2,25%
15	37552,7	239,9	1794,2	1515	65,2	3614,3	0,073	21,73913043	1,596441564	7,58%
30	37514	456,6	3283,4	2328,7	107,6	6176,3	0,126	21,73913043	2,730895017	12,97%
60	39455,5	834,7	6756	4738,7	239,4	12568,8	0,243	21,73913043	5,283920329	25,10%
90	40270,4	993,9	8645,8	5225,4	255,3	15120,4	0,286	21,73913043	6,227981779	29,59%
120	40565,3	1145,4	10513,2	5100,2	292,6	17051,4	0,321	21,73913043	6,972288461	33,12%
180	38764,9	1362,4	13571,7	6897,5	386,9	22218,5	0,437	21,73913043	9,507056266	45,16%
240	36674,6	1872,8	16901,1	9381,7	466	28621,6	0,595	21,73913043	12,9448946	61,50%
5	37979,1	259,6	2097,8	1435,3	35,5	3828,2	0,077	21,73913043	1,671937145	7,94%
15	36997,4	1702	15857,7	8859,7	405,7	26825,1	0,553	21,73913043	12,02652452	57,13%
30	38639	1711,8	16507,7	10131,7	475,3	28826,5	0,569	21,73913043	12,37473859	58,79%
60	39931,2	1956,4	18121,2	10272,3	433,7	30783,6	0,588	21,73913043	12,78724664	60,75%
90	36760,9	2097,8	19080,7	10518	503,8	32200,3	0,668	21,73913043	14,52926948	69,02%
120	36309,5	2116,9	19340,2	9952,4	473,8	31883,3	0,670	21,73913043	14,56508399	69,19%
180	35498,8	2118,6	22371,3	9686,7	510,1	34686,7	0,746	21,73913043	16,20762233	77,00%
240	37713,7	2381,8	23797,1	11047,4	563,2	37789,5	0,765	21,73913043	16,62042022	78,96%



**Tabela 33E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23% $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cilindro oco) misturando os compostos em pó, em seguida extrudado, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Pico	Etil Ester do ácido graxo	Tempo de retenção	Formula	Área do pico	% de área
1	Palmítico	9,707	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	326468	2,856402
2	Linoleico	11,362	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	7159134	62,6382
3	Oleico	11,605	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	2927742	25,7555
4	Esteárico	12,945	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	86698	0,758556

**Tabela 34E.** Formação de biodiesel etílico usando o catalisador 27%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/35% $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/15%Sepiolita/23%CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (cilindro oco) misturando os compostos em pó, em seguida extrudado, reações realizadas na razão molar de óleo: álcool de 1:12, sob 600 rpm à temperatura de 78°C durante 4 h de reação.

Pico	Etil Ester do ácido graxo	Tempo de retenção	Formula	Área do pico	% de área
1	Palmítico	9,744	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	949158	4,170486
2	Linoleico	11,454	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	6844391	30,07343
3	Oleico	11,605	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	5046216	2217246
4	Esteárico	12,992	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	172864	0,759544

