

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO COMPÓSITO FERRÍTICO CO-BA E SUA APLICAÇÃO CATALÍTICA NA OBTENÇÃO DE ÉSTER METÁLICO

Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes¹

Elvia Leal²

Joelda Dantas³

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa⁴

RESUMO

Neste estudo, o compósito cerâmico magnético magnetita/hexaferrita Co-Ba foi sintetizado por reação de combustão e utilizado na catálise heterogênea para produzir biodiesel de óleo acidificado para simular o óleo residual de fritura, via esterificação. O catalisador foi caracterizado por DRX e TG, e o biodiesel por cromatografia gasosa. O difratograma exibiu a magnetita (Fe_3O_4) como fase majoritária, seguida da hexaferrita Co-Ba do tipo Y ($\text{BaCoFe}_6\text{O}_{11}$), além de outras fases remanescentes. O compósito cerâmico apresentou cristalinidade de 43,6% e tamanho de cristalito 29,70 nm, caracterizando um material nanométrico. Mediante a termogravimetria, observou-se uma discreta perda de massa, no valor de 2,074%, caracterizando o compósito como sendo termicamente estável. A conversão do biodiesel foi realizada nas condições experimentais de 3% de catalisador, razão molar de 1:15 (óleo: metanol), na temperatura de 180°C com duração de 1 hora. O compósito magnético mostrou-se um promissor catalisador heterogêneo com conversão de 75%, necessitando de estudos futuros para aumentar sua taxa de conversão.

Palavras chave: Compósito cerâmico, reação de combustão, magnetita, hexaferrita Co-Ba, biodiesel.

INTRODUÇÃO

O rápido crescimento populacional, a urbanização, a economia e o desenvolvimento industrial levaram ao aumento da demanda mundial de combustível fóssil e carvão mineral, que são fontes de energia não renováveis (Quah *et al.*, 2019; Tan *et al.*, 2019). Por conseguinte, os problemas ambientais e ecológicos tornaram-se cada vez mais proeminentes nos últimos anos. A melhor alternativa para atender às demandas futuras de combustível e resolver as preocupações socioeconômicas e ambientais é desenvolver combustíveis renováveis e

¹Mestrando do curso de Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, rodrigues.julyanne13@gmail.com;

²Pós-Doutorando em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, elvialeal@gmail.com;

³Pós-Doutorando em Energias Renováveis da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, joelda.dantas@cear.ufpb.br;

⁴Professora orientadora, doutorado, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, ana.cristina@pq.cnpq.br, (83) 3522.3222

sustentáveis (Gargari e Sadrameli, 2018; Gebremariam e Marchetti, 2018). Oferecendo várias vantagens, incluindo ser biodegradável e sustentável, o biodiesel é uma das alternativas mais atrativas como biocombustível, principalmente pelo fato dele reduzir a emissão de gases poluentes, como monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, como também, reduzir a dependência de um país do petróleo bruto importado, ajudando a manter a preço de mercado dos combustíveis (Hernández-Montelongo *et al.*, 2018; Konwar *et al.*, 2018).

O biodiesel é um éster que poder ser produzido por várias técnicas incluindo, pirólise, transesterificação, fluido supercrítico, diluição e esterificação. Dentre as técnicas citadas a esterificação tem se destacado pela simplicidade e baixo custo. Ela consiste na reação entre o álcool e o ácido carboxílico para produção do éster mais a água (Vitiello *et al.*, 2016; Loures *et al.*, 2018), como ilustra a Figura 1.

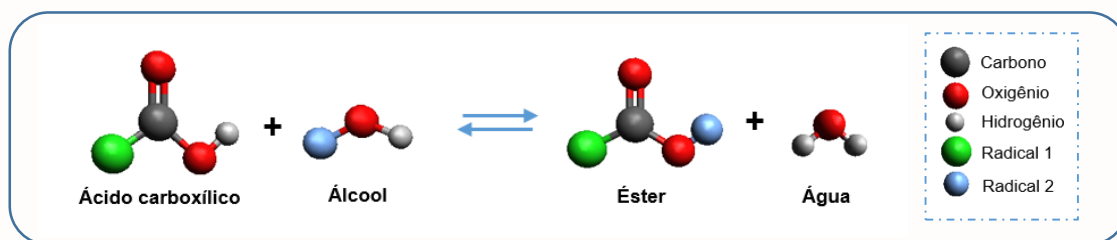


Figura 1 - Reação de esterificação (Zimmerman e Kokoo, 2018).

As principais fontes de matérias primas para a produção do biodiesel são óleo vegetais e gorduras animais, o que torna a produção do biodiesel, sustentável, porém o uso de matérias primas comestíveis acarreta várias consequências como, o uso extensivo da terra e competição entre indústrias de biodiesel e alimentares (Acevedo *et al.*, 2018). Além disso cerca de 75% a 85% do preço do biodiesel é representado pela matéria-prima. Uma saída para esses problemas é o uso de óleos e gorduras não comestíveis e não refinados como o resíduo do óleo de fritura, onde é possível reutilizar um resíduo que normalmente é descartado de maneira errada e que leva a poluição de rios e nascentes de água nas proximidades da área urbana, ademais o uso dessa matéria prima promove a redução dos custos do biocombustível (Pan *et al.*, 2016; Zimmerman e Kokoo, 2018).

Na reação que produz o biodiesel é utilizado o catalisador, ele tem por finalidade aumentar a velocidade da reação, com isso o custo da sua produção diminui e o interesse industrial pelo biodiesel aumenta (Ullah *et al.*, 2016). São vários os tipos de catalisadores utilizados na produção do biodiesel, os que mais se destacam são o homogêneo, heterogêneo e

o enzimático. Dentre os catalisadores citados o heterogêneo tem se destacado no campo de pesquisa por promover uma maior facilidade de separação da mistura de reação, reutilização, baixa toxicidade, diminuição de custo de reação e ser ambientalmente limpo (Wang *et al.*, 2017). Em decorrência disso uma grande variedade de catalisadores tem sido estudado: ZnO (Casiello *et al.*, 2019), CaO (Hebbar *et al.*, 2018), Al₂O₃ (Özcan, 2019), SiO₂ (Meier *et al.*, 2018), ZrO₂ (Fatimah *et al.*, 2019), argilas (Saied e Yacob, 2018), ferritas (Dantas *et al.*, 2018); (Liu *et al.*, 2016); (Silva *et al.*, 2017); (Patil *et al.*, 2019). Dentre esses, as ferritas tem se destacado em virtude da suas excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão (Dantas, 2016; Ashok *et al.*, 2019).

As ferritas são constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe₂O₃), estruturalmente são classificadas em espinela, granada e hexagonais. As ferritas espinélio e hexagonais, as quais são objeto de estudo neste trabalho, possuem em sua estrutura íons de diferentes estados de oxidação tanto em sítios tetraédricos quanto em octaédricos como ilustra a Fig. 2 (Costa *et al.*, 2011; Diniz *et al.*, 2015).

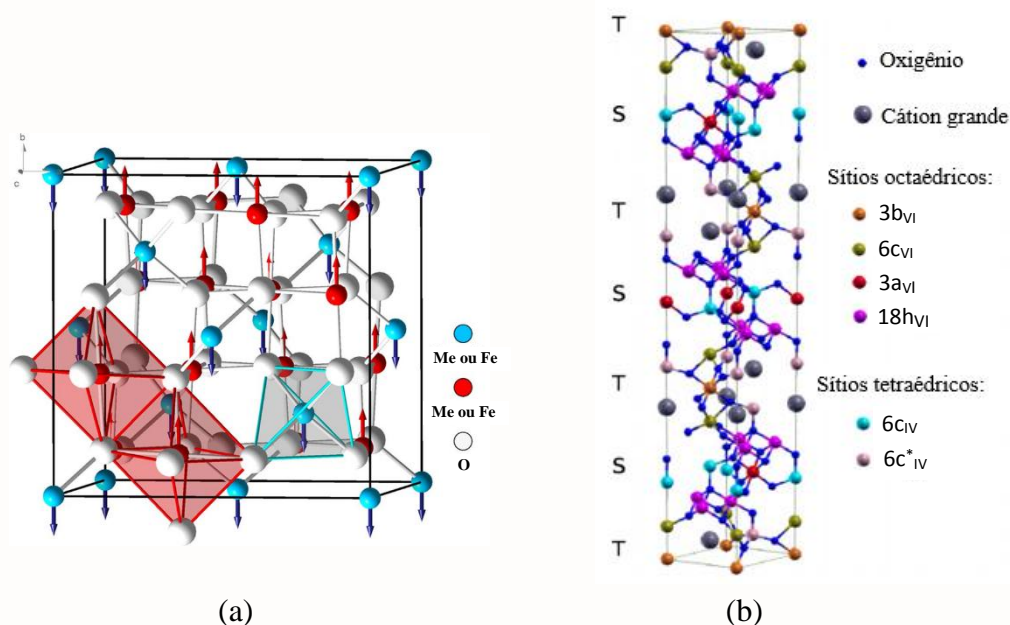


Figura 2 - Estruturas cristalinas de uma ferrita (a) espinélio (Harris, 2012) e (b) hexagonal (Kokalj, 2003).

Além disso, existem diversas formas de se arranjar os cátions nesses sítios, seja na forma de espinélio normal ou inverso, ou mesmo, em blocos, como é o caso da hexaferrita Y, cuja célula unitária é composta por 2 blocos, S e T, sendo S um bloco com duas camadas de

composição $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$, e o bloco T composto por duas camadas de composição $[(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]$ (Kohn et al., 1971; Pollert, 1984).

A diferença de estrutura cristalina em um material promove diferentes características aos materiais. Isso pode ser observado claramente nas ferritas, onde a estrutura espinélio é geralmente ferrimagnética e isolante, por outro lado a ferrita hexagonal possuem propriedades magnéticas dependentes da distribuição catiônicas. Quando distribuídos no ângulo de 180° graus os cátions promovem característica antiferromagnéticas, e quando em 90° graus favorece a configuração ferromagnético (Pullar, 2012; Chen *et al.*, 2017)

Recentemente os nanocatalisadores tem despertado a atenção em vários processos, como tratamento de água, entrega de medicamentos, optoeletrônica e produção de biodiesel. Ademais, o nanocatalisador desempenha um papel importante na produção de biodiesel devido às suas diversas características como alta estabilidade, atividade catalítica eficiente, fácil procedimento operacional e alta área superficial. Dentre essas propriedades a elevada área superficial, favorece um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador (Varghese *et al.*, 2018; Zuliani *et al.*, 2018).

Propriedades magnéticas em um catalisador é uma característica que tem sido grandemente estudada por pesquisadores na área de catálise. Essa característica ajuda na fácil separação do produto reacional e do catalisador por meio de um campo externo aplicado, geralmente por um ímã, como ilustra a Fig. 3 (Kashid *et al.*, 2018)

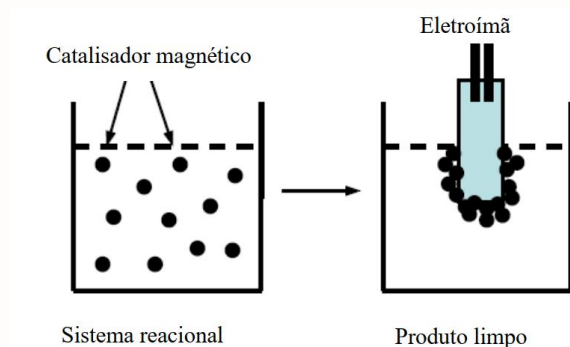


Figura 3 - Separação de nanocatalisadores magnético (Santos, 2016).

Outrossim a separação torna-se mais econômica pelo fato de requerer menos tempo, reduzindo, assim, o risco de desativação do catalisador, causada por exposição durante sua

reciclagem, aumentando a sua capacidade de reutilização em comparação com a filtração ou centrifugação (Quah *et al.*, 2019).

Vários métodos podem ser aplicados na a síntese de hexaferritas incluindo sol-gel, micro-emulsão, reação do estado sólido, co-precipitação, hidrotérmico, reação de combustão, etc. Dentre eles a reação de combustão se destaca por possibilitar uma aplicação em larga escala, não exigir reagentes caros e tóxicos, rota de síntese simples, tempo de reação rápido e controle de estequiometria (Franco Jr e Pessoni, 2017; Dantas *et al.*, 2018)

A reação de combustão consiste na reação exotérmica que ocorre entre a combinação de nitratos metálicos com um combustível promovendo a obtenção do pó cerâmico. O processo é baseado no princípio que uma vez iniciada por uma fonte externa, a reação exotérmica se auto sustenta promovendo a obtenção do produto final em um curto intervalo de tempo. As condições da reação podem ser controladas ajustando a quantidade do combustível e controlando a temperatura. Dentre os vários tipos de combustíveis a glicina, a ureia e o ácido cítrico, em particular, são combustíveis adequados porque podem atuar como um agente complexante do íon metálico na solução, assim o calor necessário para sustentar a reação química é fornecido pela própria reação e não por uma fonte externa. O produto resultante, é um pó cerâmico puro quimicamente, de alta cristalinidade e homogêneo (Ramírez *et al.*, 2017; Leal *et al.*, 2018).

Tendo em vista a forte dependência econômica e social de combustíveis derivados do petróleo, o desenvolvimento de um combustível renovável possui inúmeros benefícios, dentre eles a redução dos gastos com a importação do petróleo; melhoria da qualidade do ar, autossuficiência energética, entre outros. Diante disso, o objetivo desse trabalho é sintetizar pelo método de combustão o composto ferrítico magnetita/hexaferrita Co- Ba e avaliar seu desempenho como nanocatalisador heterogêneo em reações de esterificação para obtenção de biodiesel utilizando o óleo acidificado, que simula o óleo residual de fritura, por rota etílica.

METODOLOGIA

A síntese do composto ferrítico magnetita/hexaferrita Co-Ba foi feita pela de reação de combustão utilizando a mistura dos nitratos hidratados de ferro (969,6g/mol), bário (78,40 g/mol) e cobalto (58,20 g/mol), como reagentes oxidantes, e a ureia (410,40 g/mol) como agente redutor, ou combustível. Todos os reagentes com grau de pureza 98-99%. A proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos

estabelecidos pela estequiometria da reação de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain *et al.*, 1981). A mistura de nitratos metálicos combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico de aço inox com capacidade de 200 g/batelada (Fig. 4), projetado para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012). Como produto da reação, obteve-se a ferrita na forma de flocos, a qual foi desaglomerada em um almofariz e peneirada em malha ABNT 325 mesh (44 μm). Durante a síntese de reação de combustão, a temperatura de reação foi aferida em intervalos de tempo de 5 em 5 segundos, de forma online, utilizando um pirômetro infravermelho de marca Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). E para marcar o tempo de síntese foi utilizado um cronômetro digital de marca Technos.

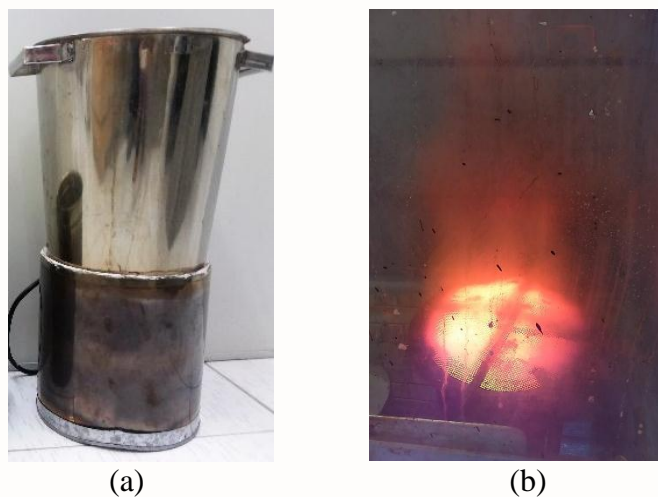


Figura 4 - Imagens do (a) reator de aço inox (Dantas, 2016) e (b) do mesmo em uso durante a reação de combustão.

A amostra foi caracterizada por difração de raios X (DRX), num difratômetro de raios X, da marca Bruker e modelo D2 Phaser, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, com detector 55D160, e varredura de 10 a 90°C com velocidade de varredura 0,016/min no modo contínuo, para determinação das fases formadas. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito também foi calculado pelo DIFFRAC.EVA com base na linha de alargamento de raios X do pico principal (d_{311}), por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) fazendo uso da Equação 1 de Scherrer (Sekar e Halliyal, 1998).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Onde: D_{hkl} - diâmetro médio das partículas; K - constante que depende da forma das partículas (esférica = 0,94); λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (Cu-K α = 1,5406 Å); θ - ângulo de difração e β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração (FWHM).

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo VERTEX 70 ATR da marca Bruker, entre 4000 e 200 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras, a temperatura ambiente e em presença do gás nitrogênio. A técnica foi utilizada para observar as bandas características do nanocatalisador e do biodiesel.

A análise termogravimétrica (TG/DTG) do nanocatalisador compósito foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura variando da temperatura ambiente até 1000 $^\circ\text{C}$, sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$.

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox com agitação magnética (Fig. 5), a uma temperatura de 180 $^\circ\text{C}$, razão molar óleo: álcool de 1:15, com 5% de catalisador por 1 hora. Foram realizadas reações de esterificação metílica do óleo acidificado, em presença do catalisador magnético (compósito ferrítico Co-Ba), e o produto resultante foi analisado quanto a conversão em éster metílico, por cromatografia a gás usando cromatográfico VARIAN 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific.

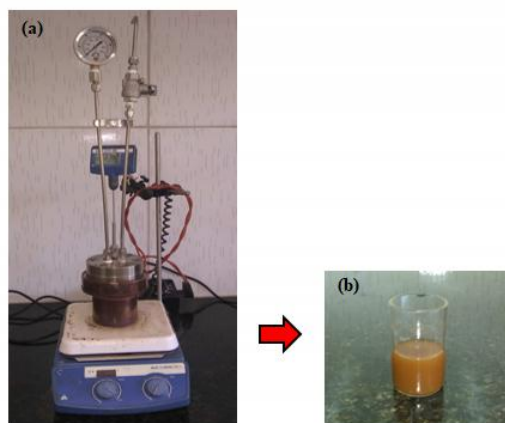


Figura 5 - (a) Reator magnético; (b) produto da reação

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 6a encontra-se graficamente ilustrado a variação de temperatura em função do tempo de reação de síntese do compósito ferrítico Co-Ba. De maneira geral, observa-se que a temperatura de reação se mantém praticamente estável, mas com pequenas oscilações durante todo o intervalo de tempo que precede a ignição da reação, ou seja, o momento de elevação abrupta de temperatura com o surgimento de uma chama intensa e alaranjada até alcançar a temperatura máxima de combustão, que no caso, foi de 954°C. O tempo de chama da reação foi de apenas 21 segundos e o tempo total da reação de aproximadamente 15 minutos. Ao final da reação foi obtido um produto na forma de flocos porosos e friáveis como apresentado na Fig. 6b.

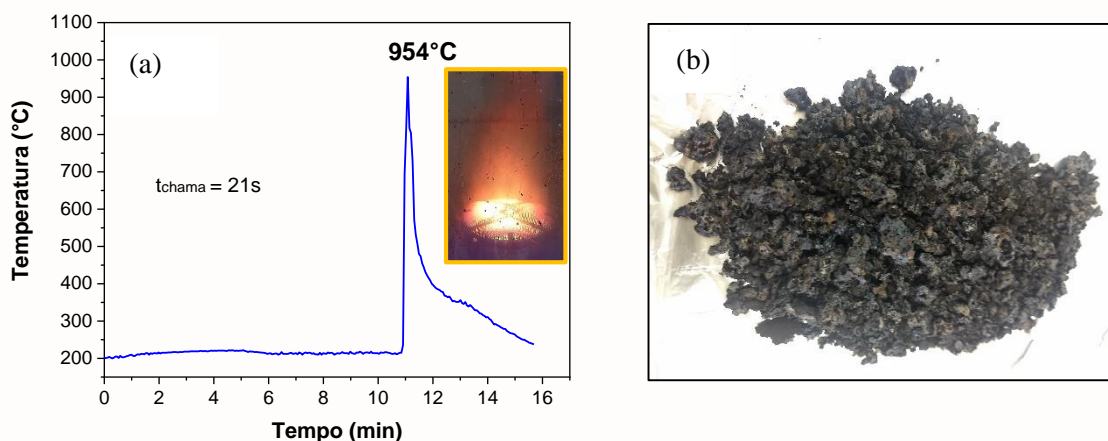


Figura 6 – (a) Curva tempo *versus* temperatura aferidos durante a síntese por combustão do compósito ferrítico Co-Ba, (b) obtido sob a forma de flocos porosos e friáveis.

De acordo com o difractograma da Fig. 7, observa-se a presença de picos intensos da fase magnetita de estrutura espinélio (Fe_3O_4 - Ficha PDF 01-075-9673), caracterizando a fase majoritária. Em sequência, observa-se a presença das fases secundárias da hexaferrita Co-Ba do tipo Y ($\text{Ba}_2\text{CoFe}_{12}\text{O}_{22}$ - Ficha PDF 00-044-0206) e da ferrita espinélio de bário (BaFe_2O_4 - Ficha 00-046-0113), caracterizando a formação do compósito ferrítico magnetita/hexaferrita Co-Ba. A temperatura fornecida durante a síntese por combustão foi suficiente para a formação do compósito ferrítico, com cristalinidade de 43,6 %, e tamanho de cristalito de 29,70 nm referente ao pico principal (311) da fase majoritária (Fe_3O_4).

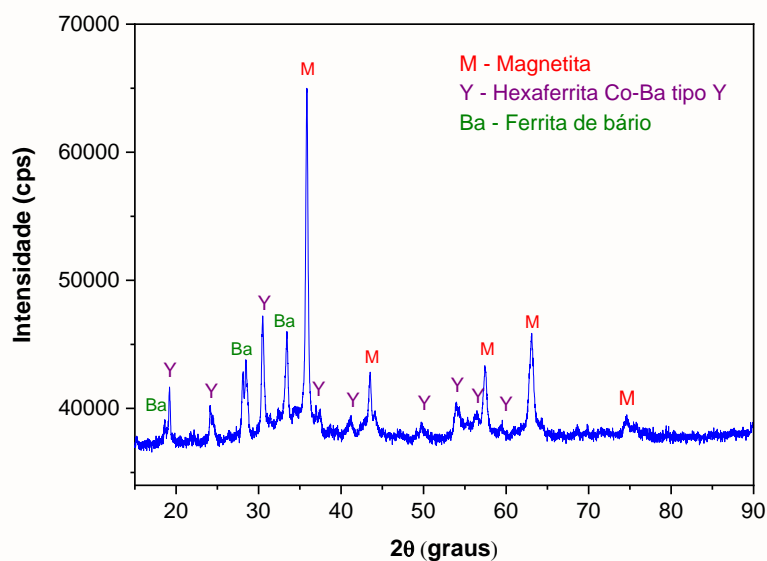


Figura 7 - Difratoograma de raios X da amostra sintetizada por reação de combustão.

Na Fig. 8 pode-se observar o espectro de FTIR do composto ferrítico em estudo. A pequena banda localizada a 860 cm^{-1} pode ser atribuída a frequência vibracional dos sítios octaédricos presentes nos blocos S e T de todo o complexo da estrutura da hexaferrita Y. A banda localizada em 626 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações nos sítios octaédricos nos limites dos blocos T-S também presentes na hexaferrita Y. A banda de absorção em torno de 541 cm^{-1} tem relação ao grupo octaédrico presente nos blocos espinélios. A banda localizada em 421 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento do grupo Fe-O dos complexos tetraédricos nos blocos dos grupos espinélios.

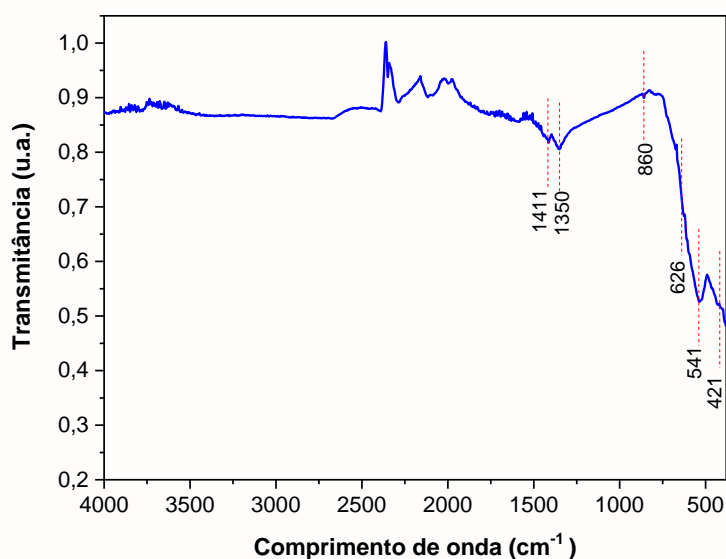


Figura 8– Espectro de FTIR do composto ferrítico sintetizado por reação de combustão.

Ainda analisando o espectro de infravermelho do compósito ferrítico, pode-se observar uma banda em torno de 1411 cm^{-1} que pode ser atribuída às vibrações de estiramento de N-O do grupo NO_3^- proveniente dos nitratos (Tholkappiyan et al., 2017). A banda em aproximadamente 1350 cm^{-1} pode estar relacionada com as vibrações de estiramento do grupo C-N, proveniente de resquício de ureia não consumida durante a reação de combustão. As bandas de FTIR comprovam a presença de hexaferrita Y e de grupos espinélio que também podem estar presentes na magnetita e na ferrita de bário.

Na Fig. 9 se encontram as curvas de TG e DTG do compósito ferrítico em estudo. Na temperatura de 120° os picos exotérmicos correspondem a evaporação de água adsorvida. Já o pico localizado em 350°C é referente a decomposição e oxidação dos reagentes precursores que tem características hidratadas. Segundo Ahmad *et al.* (2013) no pico exotérmico na temperatura de 504°C ocorre a formação da monoferrita ou a decomposição do composto BaCO_3 por isso é observado maior perda de massa. Foi observado uma perda de massa total de apenas 2,074%, o que confirma a boa estabilidade do catalisador sintetizado.

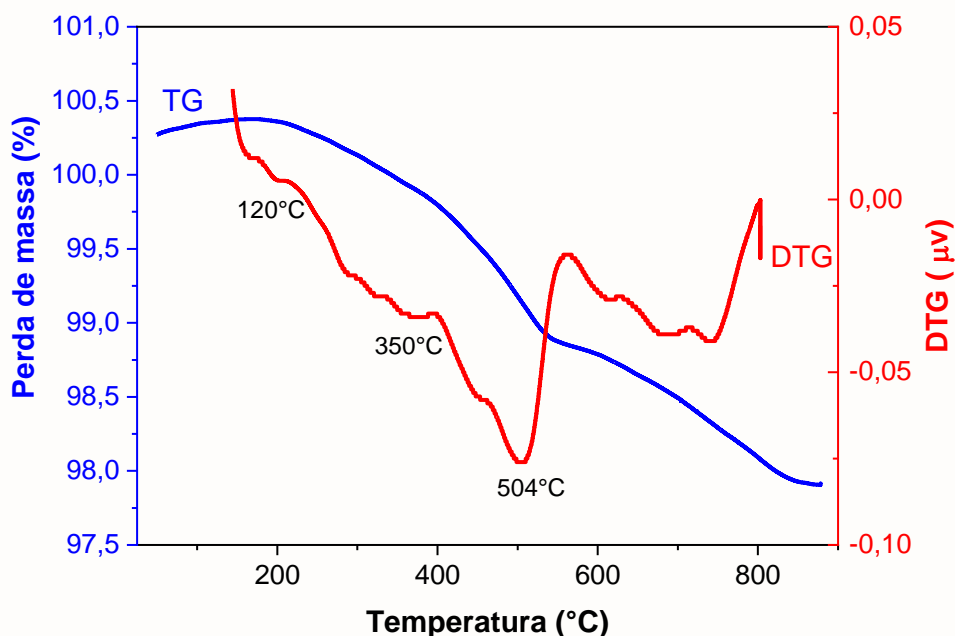


Figura 9 - Curva TG e DTG do compósito ferrítico magnetita/hexaferrita Co-Ba.

Na Fig.10 encontra-se o espectro de FTIR do produto obtido na esterificação do óleo acidificado empregando o compósito ferrítico Co-Ba como catalisador magnético. As bandas localizadas em 1473 cm^{-1} C=O indica alta absorção de ésteres metílicos. As bandas, em torno

de 688 cm^{-1} e 722 cm^{-1} indicam a existência de $=\text{C-H}$ ou CH_2 com flexão de alcenos e sobreposição de vibrações de balanço de metileno. As bandas localizadas em 2923 cm^{-1} e em 2852 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento assimétrico de C-H e CH_2 , respectivamente (Ouanji et al., 2016). É possível visualizar também a banda de absorção do álcool que ocorre em 3500 cm^{-1} (Atabani et al., 2019). Em 3015 cm^{-1} ocorre vibrações de estiramento do grupo CH associado a presença de alcalinos.

A banda localizada em 1439 cm^{-1} corresponde às vibrações assimétricas do grupo $-\text{CH}_3$, característica de espectros de biodiesel, enquanto a banda vizinha em 1459 cm^{-1} , é típica do espectro de óleo de soja (Soares et al., 2008), ou seja, demonstrando a presença de óleo não convertido na reação de esterificação sob as condições adotadas. A banda localizada em 1168 cm^{-1} tem relação com a deformação axial assimétrica da ligação C-O do éster.

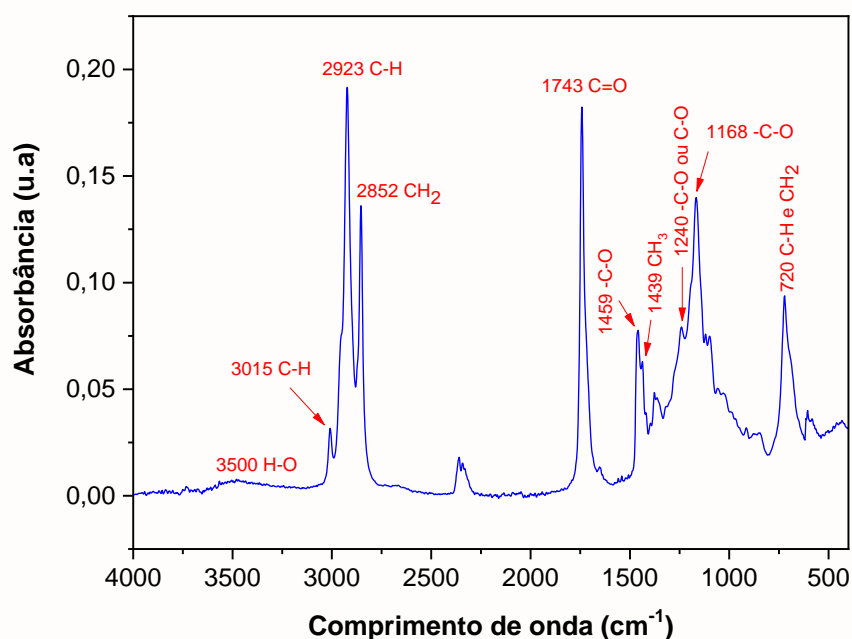


Figura 10 – Espectro de FTIR do biodiesel obtido na reação de esterificação catalisado pelo composto magnético.

Na Fig. 11 pode-se observar a curva de cromatografia gasosa do produto obtido na esterificação metílica do óleo acidificado utilizando o composto ferrítico Co-Ba como catalisador heterogêneo magnético. A curva de cromatografia gasosa mostrou boa seletividade de modo que foi possível separar, identificar e quantificar os picos de mono, di e triacilglicerídeos, e especialmente dos ésteres presente na amostra de biodiesel. O pico de éster

está presente no tempo de retenção entre 8 e 11 min, que resultou em uma conversão de 75% (Silva *et al.*, 2018). Segundo Dantas *et al.* (2018) a atividade catalítica de um catalisador heterogêneo recebe influência de sua área superficial e tamanho de partícula, onde o aumento na relação área/volume da superfície, induz a melhores atividades catalíticas quando comparados aos catalisadores com baixas áreas de superfície. Uma vez, que o compósito ferrítico foi obtido sob alta temperatura de síntese na reação de combustão, possivelmente pode ter favorecido o crescimento do tamanho de partícula, e conseqüentemente, reduzido sua área superficial útil, o que não é interessante na catálise. Estudos nas condições de síntese do catalisador ferrítico, bem como nas condições da reação de esterificação metílica do óleo acidificado, como temperatura, tempo e razão óleo:álcool podem ser melhor explorados em busca de uma melhor atividade catalítica.

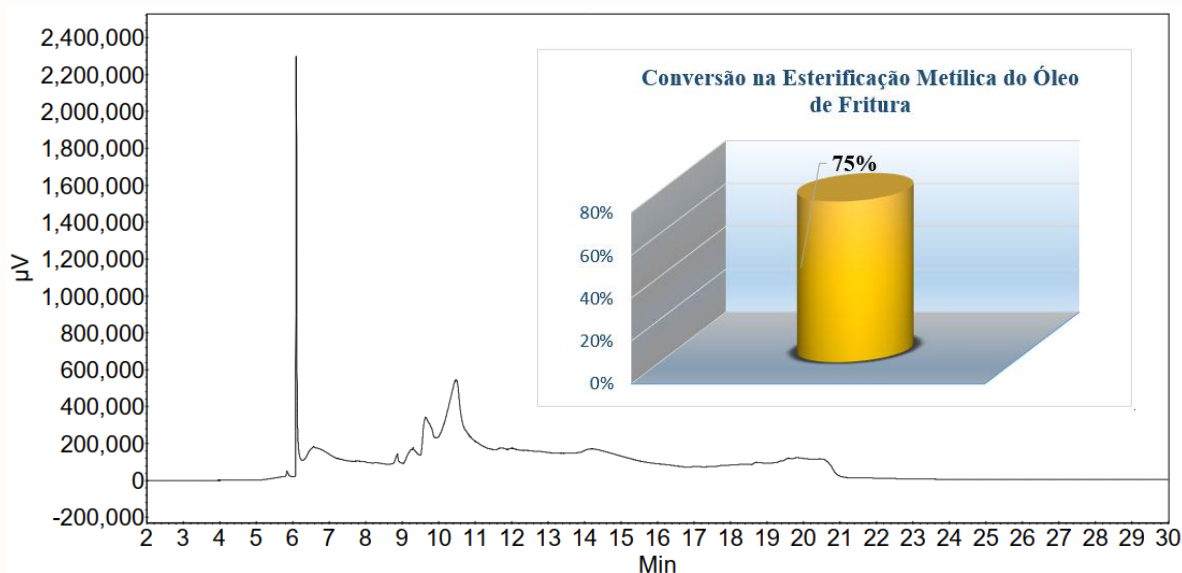


Figura 11 – Gráfico de cromatografia gasosa e conversão da esterificação metílica de óleo acidificado utilizando o compósito ferrítico Co-Ba como catalisador.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O compósito ferrítico magnetita/hexaferrita Y Co-Ba foi sintetizado com sucesso por reação de combustão e testados como nanocatalisadores na produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando óleo acidificado por rota metílica. O DRX do compósito ferrítico apresentou a magnetita como fase majoritária, seguida das fases secundárias da hexaferrita Co-Ba do tipo Y e da fase espinélio $BaFe_2O_4$. O compósito apresentou característica nanométrica o que é interessante na catálise. A análise termogravimétrica mostrou uma perda de massa de

apenas 2,074%, indicando a boa estabilidade térmica do compósito ferrítico Co-Ba. A conversão em ésteres foi de 75% nas condições adotadas na esterificação, que foram razão molar óleo: metanol de 1:15, temperatura de 180°C com duração de 1 hora. De maneira geral, o resultado confirma que o compósito ferrítico foi cataliticamente ativo para a reação de esterificação metálica do óleo acidificado, no entanto, a busca pela otimização das condições reacionais pode aprimorar o grau de conversão a valores estimados pela norma da ANP.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, J. C.; URBINA, N. A.; ACEVEDO, A. Z.; BECERRA, L. C.; ARENAS, E. Analysis of the biodiesel production yield from waste frying oil. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1126, p. 012006, 2018.

AHMAD, M.; ALI, Q.; ALI, I.; AHMAD, I.; KHAN, M. A.; AKHTAR, M. N.; MURTAZA, G.; RANA, M. Effects of Sr-substitution on the structural and magnetic behavior of Ba-based Y-type hexagonal ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 580, p. 23-28, 2013.

ASHOK, A.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J. Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nano particles for transesterification of used cooking oil. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 780, p. 816-828, 2019.

ATABANI, A.; SHOBANA, S.; MOHAMMED, M.; UĞUZ, G.; KUMAR, G.; ARVINDNARAYAN, S.; ASLAM, M.; ALA'A, H. Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations. **Fuel**, v. 244, p. 419-430, 2019.

CASIELLO, M.; CATUCCI, L.; FRACASSI, F.; FUSCO, C.; LAURENZA, A. G.; DI BITONTO, L.; PASTORE, C.; D'ACCOLTI, L.; NACCI, A. ZnO/Ionic Liquid Catalyzed Biodiesel Production from Renewable and Waste Lipids as Feedstocks. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 71, 2019.

CHEN, D.; CHEN, Z.; WANG, G.; CHEN, Y.; LI, Y.; LIU, Y. Effect of Al on the microstructure, magnetic and millimeter-wave properties of high oriented barium hexaferrite thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 444, p. 7-11, 2017.

COSTA, A.; KIMINAMI, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. **Revista de Propriedade Industrial-RPI, depositada em**, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

COSTA, A.; PIMENTEL, P.; MELO, D.; MELO, M.; AQUINO, F. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. **Cerâmica**, v. 57, p. 352-355, 2011.

DANTAS, J. **AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E REUSO DO CATALISADOR NANOMAGNÉTICO Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2016. 191. (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa).

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D.; KIMINAMI, R.; COSTA, A. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ synthesized in pilot-scale. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

DINIZ, V.; DANTAS, B.; FIGUEIREDO, A.; CORNEJO, D.; COSTA, A. Avaliação microestrutural e magnética de Fe₃O₄ sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 298-302, 2015.

FATIMAH, I.; RUBIYANTO, D.; TAUSHIYAH, A.; NAJAH, F. B.; AZMI, U.; SIM, Y.-L. Use of ZrO₂ supported on bamboo leaf ash as a heterogeneous catalyst in microwave-assisted biodiesel conversion. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 12, p. 100129, 2019.

FRANCO JR, A.; PESSONI, H. V. S. Effect of Gd doping on the structural, optical band-gap, dielectric and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, v. 506, p. 145-151, 2017.

GARGARI, M. H.; SADRAMELI, S. Investigating continuous biodiesel production from linseed oil in the presence of a Co-solvent and a heterogeneous based catalyst in a packed bed reactor. **Energy**, v. 148, p. 888-895, 2018.

GEBREMARIAM, S.; MARCHETTI, J. Economics of biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

HEBBAR, H. H.; MATH, M.; YATISH, K. Optimization and kinetic study of CaO nanoparticles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil. **Energy**, v. 143, p. 25-34, 2018.

HERNÁNDEZ-MONTELONGO, R.; GARCÍA-SANDOVAL, J. P.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, A.; DOCHAIN, D.; AGUILAR-GARNICA, E. Biodiesel production in a continuous packed bed reactor with recycle: A modeling approach for an esterification system. **Renewable Energy**, v. 116, p. 857-865, 2018.

JAIN, S.; ADIGA, K.; VERNEKER, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.

KASHID, P.; VELHAL, N.; KULKARNI, G.; KANDESAR, P.; RUIKAR, D.; PURI, V. Influence of Co⁺⁺ ion concentration on magnetic and microwave properties of Ba (4- X) Co (2+ X) Fe₃₆O₆₀ (Ba-MY) hexaferrite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 3, p. 1748-1758, 2018.

KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 155-168, 2003.

KONWAR, L. J.; BORO, J.; DEKA, D. Activated Carbon Supported CaO from Waste Shells as a Catalyst for Biodiesel Production. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 40, n. 6, p. 601-607, 2018.

LEAL, E.; DANTAS, J.; DOS SANTOS, P. T. A.; BICALHO, S. M. D. C. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; DA SILVA, M. R.; DE MELO COSTA, A. C. F. Effect of the surface treatment on the structural, morphological, magnetic and biological properties of MFe₂O₄ iron spinels (M= Cu, Ni, Co, Mn and Fe). **Applied Surface Science**, v. 455, p. 635-645, 2018.

LIU, Y.; ZHANG, P.; FAN, M.; JIANG, P. Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄@ CaO. **Fuel**, v. 164, p. 314-321, 2016.

LOURES, C. C.; AMARAL, M. S.; DA RÓS, P. C.; ZORN, S. M.; DE CASTRO, H. F.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. **Fuel**, v. 211, p. 261-268, 2018.

MEIER, M.; UNGERER, J.; KLINGE, M.; NIRSCHL, H. Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 538, p. 559-564, 2018.

ÖZCAN, H. Energy and exergy analyses of Al₂O₃-diesel-biodiesel blends in a diesel engine. **International Journal of Exergy**, v. 28, n. 1, p. 29-45, 2019.

PAN, Y.; ALAM, M. A.; WANG, Z.; WU, J.; ZHANG, Y.; YUAN, Z. Enhanced esterification of oleic acid and methanol by deep eutectic solvent assisted Amberlyst heterogeneous catalyst. **Bioresource technology**, v. 220, p. 543-548, 2016.

PATIL, B.; PAWAR, A.; BHOSALE, D.; GHODAKE, J.; THORAT, J.; SHINDE, T. Effect of La³⁺ substitution on structural and magnetic parameters of Ni-Cu-Zn nano-ferrites. **Journal of Nanostructure in Chemistry**, p. 1-10, 2019.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1191-1334, 2012.

QUAH, R. V.; TAN, Y. H.; MUBARAK, N.; KHALID, M.; ABDULLAH, E.; NOLASCO-HIPOLITO, C. An overview of biodiesel production using recyclable biomass and non-biomass derived magnetic catalysts. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 103219, 2019.

RAMÍREZ, J. M.; PESSONI, H.; FRANCO JR, A.; MACHADO, F. Synthesis of europium orthochromites (EuCrO₃) nanoparticles by a combustion reaction method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 315-320, 2017.

SAIED, A. M.; YACOB, A. R. The Use of Acid Modified Jourdiqua and Jabbalmarra Clays as Novel Catalysts in the Methanolysis of Castor Oil. **Advanced Science Letters**, v. 24, n. 5, p. 3555-3560, 2018.

SILVA, A. L.; DANTAS, J.; VASCONCELOS, E.; ALBUQUERQUE, I.; COSTA, A. C. Ferrosespínio como catalisador na esterificação de materiais graxos de baixa qualidade para produção de biodiesel. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 12, n. 3, 2017.

SILVA, F. L.; MELO, L. N.; WOLF, C. R.; MENEGHETTI, S. M.; BORTOLUZZI, J. H. Determination of Alkyl Esters Content by Gas Chromatography: Validation of Method Based on Short Column and Response Factor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 6, p. 1336-1343, 2018.

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; KANSEDO, J.; MUBARAK, N. M.; SAN CHAN, Y.; NOLASCO-HIPOLITO, C. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. **Renewable Energy**, v. 139, p. 696-706, 2019.

ULLAH, F.; DONG, L.; BANO, A.; PENG, Q.; HUANG, J. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, n. 2, p. 282-292, 2016.

VARGHESE, R.; HENRY, J. P.; IRUDAYARAJ, J. Ultrasonication-assisted transesterification for biodiesel production by using heterogeneous ZnO nanocatalyst. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 3, p. 1176-1182, 2018.

VITIELLO, R.; LI, C.; RUSSO, V.; TESSER, R.; TURCO, R.; DI SERIO, M. Catalysis for esterification reactions: a key step in the biodiesel production from waste oils. **Rendiconti Lincei**, v. 28, n. S1, p. 117-123, 2016.

WANG, H.-H.; LIU, L.-J.; GONG, S.-W. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 3, p. 303-310, 2017.

ZIMMERMAN, W. B.; KOKOO, R. Esterification for biodiesel production with a phantom catalyst: Bubble mediated reactive distillation. **Applied Energy**, v. 221, p. 28-40, 2018.

ZULIANI, A.; IVARS, F.; LUQUE, R. Advances in Nanocatalyst Design for Biofuel Production. **ChemCatChem**, v. 10, n. 9, p. 1968-1981, 2018.