



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO DOLOMITA
COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO**

MARLENE LEIKO CHIBA

ALEGRE, ES

2017

Marlene Leiko Chiba

OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO DOLOMITA COMO
CATALISADOR HETEROGÊNEO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof^a. Dr^a. Audrei Giménez Barañano

ALEGRE, ES

Fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Chiba, Marlene Leiko, 1976-
C532o Obtenção de ésteres metílicos utilizando dolomita como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação / Marlene Leiko Chiba. – 2017.
80 f. : il.

Orientador: Audrei Giménez Barañano.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Biodiesel. 2. Dolomita. 3. Catalisadores de metal. I. Barañano, Audrei Giménez. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. III. Título.

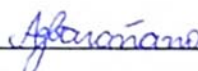
CDU: 66.0

**OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO DOLOMITA COMO
CATALISADOR HETEROGÊNEO NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

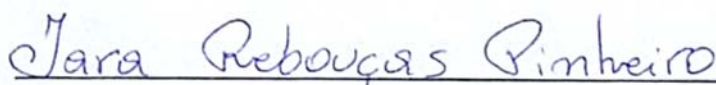
Marlene Leiko Chiba

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

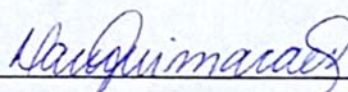
Aprovada em 14 de fevereiro de 2017.



Prof^a. Dr^a. Audrei Giménez Barañano (Orientadora)
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES



Prof^a. Dr^a. Iara Rebouças Pinheiro
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES



Prof^a. Dr^a. Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

AGRADECIMENTOS

De forma simples, meus sinceros agradecimentos:

A Deus e minha família.

À Prof^a. Dr^a. Audrei Giménez Barañano.

À Prof^a. Dr^a. Iara Rebouças Pinheiro e Prof^a. Dr^a. Damaris Guimarães.

Aos Prof^a. Dr^a. Patrícia Fontes Pinheiro, Prof^a. Dr^a. Simone Pereira Taguchi Borges, Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro e Prof. Dr. Luciano Menini.

Aos técnicos químicos do IFES/Alegre-ES, Adriano Azevedo Merson e Jaqueline Rodrigues Cindra de Lima Souza.

À secretária do PPEQ, Mariana C. Angeleti Venial e à técnica de laboratório, Flaviane M. Ambrozim.

À técnica do LMC/LPT, Vanessa Sanches Pereira.

Aos amigos Luciene da Silva Castro e Wenderson Abreu Rosa Nascimento.

Aos professores e colegas de Mestrado em Engenharia Química (PPEQ/UFES).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ), da CCAE/UFES, Alegre – ES.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) – Campus de Alegre – ES.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR/EEL) da USP, Lorena – SP.

Ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos / Laboratório de Plasma Térmico (LMC/LPT) da UFES - Campus Goiabeiras, Vitória – ES.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES).

RESUMO

“CHIBA”, “Marlene Leiko”. **Obtenção de Ésteres Metílicos utilizando Dolomita como Catalisador Heterogêneo na Reação de Transesterificação**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre - ES. Orientador: Prof. Dr^a. “Audrei Giménez Barañano”.

As mudanças climáticas e a conscientização da sociedade pelas questões ambientais têm favorecido pesquisas por produtos e processos ambientalmente sustentáveis. O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, que pode substituir parcial ou integralmente o diesel de petróleo. Convencionalmente, o biodiesel é produzido por reação de transesterificação homogênea alcalina, mas estudos têm sido realizados para o uso de catalisadores heterogêneos, que apresentam vantagens como a diminuição de resíduos efluentes e possibilidade de reutilização do catalisador. A dolomita é um calcário, um material abundante na natureza e de baixo custo, com aplicação industrial em diversas áreas. Recentemente a dolomita tem sido estudada para utilização como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel. No presente estudo, uma dolomita originária da região de Cachoeiro de Itapemirim – ES, foi investigada para utilização como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. A calcinação dessa dolomita à 900°C por 2 horas, resultou em materiais com características importantes, as quais foram investigadas por meio de análises química, de DRX, de TGA/DTG e MEV. Essas qualidades garantiram uma boa catálise da reação de transesterificação de óleo de sementes de algodão com metanol, na quantidade de 2% ou 3% em peso de catalisador. Também foi possível reutilizá-lo por mais dois ciclos. Das reações, resultaram produtos com elevadas concentrações de ésteres metílicos, de aproximadamente 98% de FAME, sendo o linoleato de metila e o palmitato de metila os ésteres mais expressivos, e não foi necessário utilizar água nas purificações e outras etapas do processo.

Palavras-Chave: Biodiesel, Dolomita, Catalisador Heterogêneo

ABSTRACT

“CHIBA”, “Marlene Leiko”. **Methyl Ester Obtaining using dolomite as Heterogeneous catalyst in the transesterification reaction**. 2017. Dissertation (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Prof. Dr^a “Audrei Gimenez Barañano”.

Climate change and environmental awareness of society have favored research into environmentally sustainable products and processes. Biodiesel is a fuel derived from renewable sources, such as vegetable oils and animal fats, which can partially or completely replace petroleum diesel. Conventionally, biodiesel is produced by homogeneous alkaline transesterification reaction, but studies have been carried out for the use of heterogeneous catalysts, which have advantages such as the reduction of effluent residues and the possibility of reuse of the catalyst. Dolomite is a limestone, an abundant material in nature and low cost, with industrial application in several areas. Recently, dolomite has been studied for use as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. In the present study, a dolomite from a region of Cachoeiro de Itapemirim - ES was investigated for use as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. The calcination of this dolomite at 900 °C for 2 hours resulted in materials with important characteristics, which were investigated by chemical analysis, XRD, TGA / DTG and SEM. These qualities ensured good catalysis of the reaction of transesterification of cottonseed oil with methanol in amount of 2% or 3% by weight of catalyst. It was also possible to reuse them for two more cycles. From the reactions resulted products with high concentrations of methyl esters of approximately 98% FAME, with methyl linoleate and methyl palmitate being the most expressive esters, and it was not necessary to use water in the purifications and other process steps.

Keywords: Biodiesel, Dolomite, Heterogeneous Catalyst

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo de estudos que utilizaram dolomita como catalisador	25
Tabela 2: Indicadores de Hammett utilizados.....	43
Tabela 3: Características do óleo de algodão	50
Tabela 4: Condições da calcinação, perda e rendimento em massa	51
Tabela 5: Análise quantitativa com indicadores de Hammett.....	54
Tabela 6: Composição química da dolomita (%).....	54
Tabela 7: Rendimentos em massa das reações	62
Tabela 8: Composição dos produtos das reações (%).....	64
Tabela 9: Concentração de cálcio e magnésio lixiviado.....	67
Tabela 10: Características dos produtos das reações	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção, demanda compulsória e capacidade nominal no Brasil.	16
Figura 2: Principais substâncias minerais produzidas no ES.	18
Figura 3: Equação geral da reação de transesterificação	19
Figura 4: Matérias-primas na produção de biodiesel em 2015.....	21
Figura 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por base.	23
Figura 6: Superfície de dolomita e calcita na calcinação.....	26
Figura 7: Esquema das atividades realizadas	40
Figura 8: Reator utilizado nas reações de transesterificação	45
Figura 9 : Mudança de cor dos catalisadores.....	53
Figura 10: Difractogramas de dolomita natural (A) e calcinada (B).....	56
Figura 11: Curvas de TGA / DTG de dolomita natural.....	57
Figura 12: Imagens MEV de dolomita natural e calcinada	60
Figura 13: Cromatografia de camada delgada	61

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
- AGL – Ácidos Graxos Livres
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- CCD – Cromatografia de Camada Delgada
- DEMAR/EEL/USP - Departamento de Engenharia de Materiais/ Escola de Engenharia de Lorena/ Universidade de São Paulo
- DRX – Difração de Raio-X
- EDTA - Ácido etilenodiamino tetra-acético (Ethylenediamine tetraacetic acid)
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética
- EPR – Ressonância Paramagnética Eletrônica (Electronic paramagnetic resonance)
- FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (Fatty Acid Methyl Ester)
- IFES – Instituto Federal do Espírito Santo
- IV – Espectroscopia de Infravermelho
- LMC/LPT/UFES - Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos/ Laboratório de Plasma Térmico/ Universidade Federal do Espírito Santo
- MEV – Microscopia de Varredura Eletrônica
- PIB – Produto Interno Bruto
- PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- TAGs - Triglicerídeos
- TGA/DTG – Análise Termogravimétrica/ Termogravimetria Derivada (Thermogravimetric analysis / Derivative thermogravimetry)
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio-X (X-ray photoelectron spectroscopy)
- WBA – World Bioenergy Association

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1. Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1. O Biodiesel e Cenário no Brasil.....	16
3.2. Setor de Rochas em Cachoeiro de Itapemirim - ES	17
3.3. Transesterificação e outros Tipos de Reações.....	19
3.4. Álcool.....	20
3.5. Óleo de Sementes de Algodão.....	20
3.6. Catalisadores Heterogêneos para Biodiesel	21
3.7. Dolomita	24
3.7.1. Calcinação e Desativação do Catalisador de CaO.....	25
3.7.2. Basicidade e Indicadores de Hammett.....	28
3.8. Propriedades Importantes para Produção de Biodiesel	29
3.8.1. Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez do Óleo e do Biodiesel	29
3.8.2. Relação Molar Óleo: Álcool.....	30
3.8.3. Umidade na Reação.....	31
3.8.4. Tempo e Temperatura de Reação	31
3.8.5. Quantidade de Catalisador.....	32
3.8.6. Reutilização do Catalisador de Dolomita.....	32
3.8.7. Fases ativas para Produção de Biodiesel	33
3.8.8. Lixiviação do Cálcio e Magnésio e Problemas no Biodiesel.....	34
3.8.9. Tratamento e Purificação do Biodiesel.....	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Materiais	39
4.2. Súmula dos Trabalhos Realizados	39
4.3. Caracterização do Óleo.....	40
4.3.1. Índice de Acidez.....	40
4.3.2. Índice de Saponificação	41
4.3.3. Determinação da Umidade.....	42
4.4. Calcinação da Dolomita.....	42
4.5. Caracterização do Catalisador	42
4.5.1. Análise Química da Dolomita	42

4.5.2.	Análise Estrutural da Dolomita e Catalisador	43
4.5.3.	Indicadores de Hammett	43
4.6.	Reação de Transesterificação	44
4.7.	Reutilização do Catalisador	45
4.8.	Tratamento e Purificação do Biodiesel	45
4.9.	Caracterização do Biodiesel	46
4.9.1.	Determinação da Massa Específica a 20°C	46
4.9.2.	Cromatografia de Camada Delgada	46
4.9.3.	Rendimento em Massa	47
4.9.4.	Determinação de Cálcio e Magnésio Lixiviado	47
4.9.5.	Cromatografia Gasosa	48
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1.	Análise do Óleo de Algodão	50
5.2.	Primeira Etapa	51
5.2.1.	Testes de Calcinação	51
5.2.2.	Indicadores de Hammett	52
5.2.3.	Análise Química da Dolomita	54
5.2.4.	Análise Estrutural da Dolomita	55
5.3.	Segunda Etapa	61
5.3.1.	Reações de Transesterificação e Reutilização do Catalisador	61
5.3.2.	Cálcio e Magnésio Lixiviado	66
5.3.3.	Caracterização do Biodiesel	69
6.	CONCLUSÕES	71
7.	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	73
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1. INTRODUÇÃO

O petróleo foi a principal fonte de energia no século XX, influenciando a economia mundial, mas devido à crise no abastecimento de petróleo, pesquisas e investimentos foram realizadas para a substituição por fontes renováveis na geração de energia (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015). Além disso, as questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis contribuem para busca de novas fontes de energia e o desenvolvimento sustentável.

Entre as energias renováveis, a biomassa é uma importante fonte que inclui o biogás, as briquetes e peletes, o carvão vegetal, a co-geração, o etanol e o biodiesel. A produção de biocombustível convencional proporciona não apenas o biocombustível propriamente dito, mas também alimentos proteicos em quantidades similares, pois são produtos relacionados. Em 2012, foram produzidos 82 milhões de toneladas de biocombustíveis e 67 milhões de toneladas de proteínas (WBA, 2015).

São muitos os ganhos com a adoção de biomassa como fonte de energia, há o ganho ambiental, social e tecnológico, estimulando a pesquisa e desenvolvimento em toda a cadeia produtiva. Por exemplo, segundo a World Bioenergy Association (WBA), entre 2000 e 2012, apesar da redução da área agrícola global em 14 milhões de hectares, houve um aumento de 27% na produtividade, que é o equivalente a 23% de disponibilidade adicional de terras, devido às melhorias realizadas na agricultura, utilização de melhores variedades de plantas, melhor manejo do solo e controle de pragas e melhor educação dos agricultores.

Entre os biocombustíveis está o biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Em 2012, foram produzidos mundialmente 24,9 bilhões de litros de biodiesel e o Brasil se destacava como o terceiro maior produtor, com produção de 2,9 bilhões de litros (WBA, 2015).

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) foi criado em 2004, com o objetivo de diminuir a quantidade de diesel de petróleo importado e de implementar de forma sustentável, técnica e econômica, a produção e o uso do biodiesel, com destaque para a inclusão social e desenvolvimento regional, através da geração de emprego e renda (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015).

Desde então o biodiesel vem ganhando destaque no cenário da economia brasileira. Com a Lei nº 11.097/2005 foi inserido na matriz energética e estabelecido a adição

inicial de 2% ao diesel mineral vendido no país. Este percentual obrigatório teve aumento gradual e atualmente está em 7%, e com a Lei nº 13.263 de 23 de março de 2016, passará para 8% a partir de março/2017, para 9% a partir de março/2018 e para 10% a partir de março/2019 (BRASIL, 2005, 2014, 2016).

Convencionalmente o biodiesel é produzido pela reação de transesterificação e catálise homogênea, mas tem sido bastante estudada a utilização de catalisadores heterogêneos, devido a inúmeras vantagens, como facilidade na separação e purificação do produto, possibilidade de reutilização do catalisador, diminuição ou mesmo eliminação do processo de lavagem e conseqüentemente diminuição de águas residuais que podem contaminar o meio ambiente.

A dolomita é um material carbonático abundante na natureza, de baixo custo e de baixa toxicidade, que apresenta diversas aplicações industriais, como por exemplo, fundente na indústria siderúrgica, matéria-prima para indústria da química fina e de tintas, corretivo de solo na agricultura, catalisador de filtros em chaminés industriais e mais recentemente há pesquisas para utilização como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel (WILSON *et al.*, 2008).

Neste trabalho é realizado uma pesquisa bibliográfica e experimental, utilizando uma dolomita originária da região de Cachoeiro de Itapemirim – ES como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação para obtenção de ésteres metílicos (biodiesel). É realizada a caracterização da dolomita e da dolomita calcinada utilizando análises química, DRX, TGA/DTG e MEV para melhor entendimento de sua atividade catalítica. São realizadas reações de transesterificação utilizando inicialmente óleo de soja e posteriormente óleo de sementes de algodão, metanol e o catalisador de dolomita calcinada. Também foi realizado testes de reutilização do catalisador e testes preliminares de purificação do biodiesel utilizando resinas de trocas-iônicas.

2. OBJETIVOS

Obter ésteres metílicos (biodiesel) através da reação de transesterificação utilizando dolomita calcinada como catalisador heterogêneo.

2.1. Objetivos específicos

- ✓ Verificar as melhores condições de calcinação da dolomita para maximizar a reação de transesterificação;
- ✓ Determinar a basicidade da dolomita e dos catalisadores através de análise com indicadores de Hammett;
- ✓ Caracterizar a dolomita e catalisador de dolomita calcinada através de análises química, morfológica e estrutural;
- ✓ Realizar estudo preliminar da dolomita como catalisador heterogêneo na transesterificação do óleo de soja;
- ✓ Investigar as condições de reação através das variáveis concentração de catalisador e tempo de reação, para obter os melhores rendimentos com óleo de sementes de algodão;
- ✓ Avaliar a reutilização do catalisador de dolomita calcinada;
- ✓ Investigar a lixiviação de cálcio e magnésio para o biodiesel;
- ✓ Realizar testes preliminares de purificação do biodiesel com resina de troca iônica e remoção de cálcio lixiviado;
- ✓ Caracterizar o produto das reações de transesterificação.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. O Biodiesel e Cenário no Brasil

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, considerado como o melhor substituto para o combustível diesel convencional de base petroquímica. Convencionalmente é produzido através de uma reação catalítica, conhecida como transesterificação entre triglicerídeos de óleos vegetais ou de gordura animal e álcool, sendo o glicerol o subproduto da reação (SANTOS, 2014). E a definição dada pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), contida na Resolução n° 45/ 2014, para o biodiesel é de combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda as especificações dessa Resolução (ANP, 2014).

Atualmente, no Brasil há 51 usinas autorizadas pela ANP a produzir biodiesel, correspondendo a uma capacidade total de 20.930,81 m³/dia (ANP, 2017), portanto uma parte da capacidade permanece ociosa, como pode ser observado na Figura 1.

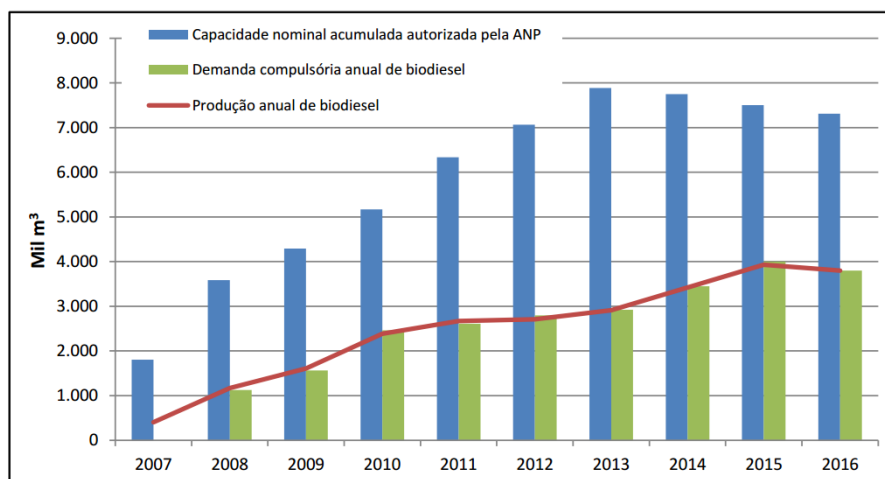


Figura 1: Produção, demanda compulsória e capacidade nominal no Brasil.

Fonte: ANP (2017, p.8)

Em 2015, o Brasil ocupava a segunda colocação na produção internacional de biodiesel, com a produção de 3,9 bilhões de litros, antecedido apenas pelos Estados Unidos (EPE, 2016).

Segundo a EPE (Empresa de Pesquisa Energética), o setor sinaliza uma tendência de estabilização e consolidação, devido ao fato da capacidade instalada de processamento de biodiesel no país, que atingiu 7,3 bilhões de litros em 2015, ter apresentado uma pequena diminuição do valor, de cerca de 5%, em relação à 2014. Mas com a entrada em vigor da Lei nº 13.263/2016, que estabelece maiores percentuais de adição mandatório ao diesel vendido no país, haverá um crescimento na produção de biodiesel nos próximos anos (EPE, 2016).

3.2. Setor de Rochas em Cachoeiro de Itapemirim - ES

O Espírito Santo se destaca no Setor de Rochas Ornamentais, cujo subsolo é rico em minerais, com reservas de calcário, mármore, manganês, ilmenita, bauxita, zircônio, monazitas, terras raras e inclusive petróleo, embora nem todas sejam exploradas (SARDOU FILHO *et al.*, 2013).

No sul do Estado, destaca-se o município de Cachoeiro de Itapemirim com a exploração de mármore, calcário e dolomita, e por ser onde se encontra instalado o maior parque de processamento de rochas ornamentais do país (SARDOU FILHO *et al.*, 2013).

O setor de rochas ornamentais é responsável por cerca de 10% do PIB capixaba e pela geração de aproximadamente 130 mil empregos. Mais de 70% das exportações brasileiras de rochas tem como origem a produção no Espírito Santo (SARDOU FILHO *et al.*, 2013).

No Espírito Santo, além de rochas ornamentais, no setor mineral também há a exploração de petróleo e gás, argilas para cerâmica vermelha, agregados para a construção civil, minerais industriais, sais, algas calcáreas, água mineral e calcário calcítico (SARDOU FILHO *et al.*, 2013). A Figura 2 mostra a distribuição das principais substâncias minerais produzidas no Espírito Santo.

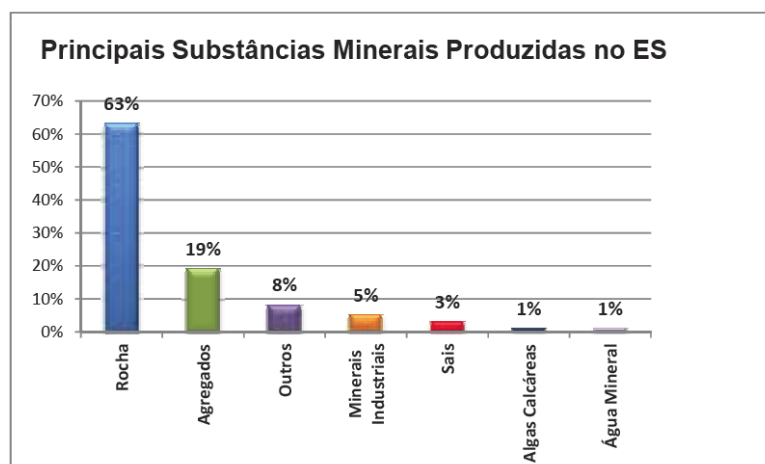


Figura 2: Principais substâncias minerais produzidas no ES.

Fonte: SARDOU FILHO *et al.* (2013, p. 68).

Em Cachoeiro de Itapemirim, no Distrito de Itaoca, encontram-se muitas pedreiras, cujo mármore é bastante puro, com composição dolomítica e calcítica, coloração branca e granulação variada. Devido à baixa dureza e menor resistência a ataques químicos, o mármore calcítico em camadas intercaladas de mármore dolomítico é pouco utilizado como rocha ornamental (EVANGELISTA e VIANA, 2000).

A dolomita, assim como a calcita são rochas carbonatadas, encontradas em abundância em todos os continentes, mas a ocorrência de elevada pureza corresponde a menos que 10% em todo mundo (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008).

A dolomita é utilizada na agricultura como corretivo de solo, na indústria da construção e de cal e em numerosas aplicações industriais, incluindo a produção de ferro e aço, fabricação de vidro e como enchimentos em plásticos, borrachas, tintas, adesivos e vedantes. Também apresenta aplicação catalítica na remoção de alcatrão dos gases oriundos dos processos de gaseificação a partir de biomassa e carvão (WILSON *et al.*, 2008).

A calcita e dolomita podem ser igualmente utilizadas em diversas aplicações, mas em alguns casos a composição química, ou seja, as concentrações de CaCO_3 e MgCO_3 e ainda a presença de impurezas podem ser relevantes (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008).

3.3. Transesterificação e outros Tipos de Reações

O biodiesel pode ser produzido por vários tipos de reações e processos, e que também podem ser combinados. Como exemplo, a reação de esterificação, consiste na reação de um ácido graxo com álcool, catalisador ácido, produzindo um éster e água. Pode ser produzido pelo processo de craqueamento térmico ou pirólise, na qual ocorre uma reação de descarboxilação em temperaturas acima de 350°C, na presença ou não de catalisador, realizado em duas etapas. E também pode ser obtido pelo processo de hidroesterificação, que consiste nas etapas de hidrólise e esterificação (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015).

A alcoólise ou reação de transesterificação é a mais utilizada na produção de biodiesel, na qual uma molécula de triglicerídeo (TAGs) reage com três moléculas de álcool para produzir três moles de alquil ésteres de ácido graxo (FAME) e uma molécula de glicerol, cuja equação geral é representada na Figura 3 (AVHAD e MARCHETTI, 2015).

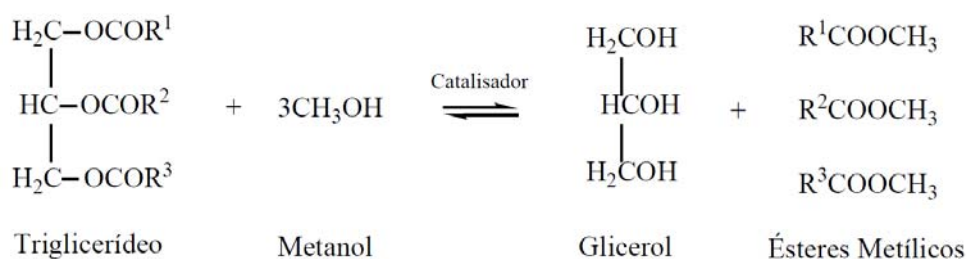


Figura 3: Equação geral da reação de transesterificação

Fonte: ALMERINDO (2010, p. 49)

A principal desvantagem dessa rota é a necessidade de elevada qualidade das matérias-primas, com baixos valores de ácidos graxos livres (< 0,5 %) e de água (< 2,0 %), pois podem formar sais de ácido graxo (sabão), consumindo o catalisador e diminuindo o rendimento do biodiesel. A formação de sabões também dificulta a separação, lavagem e purificação do biodiesel, aumentando o custo do processo (SUAREZ e MENEGHETTI, 2015).

3.4. Álcool

O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, visto que a rota metílica apresenta vantagens como baixo custo de obtenção, maior velocidade reacional e separação espontânea dos ésteres metílicos da glicerina, utilização de equipamentos menores, menor consumo energético, portanto mais econômica e de maior produtividade se comparada à da rota etílica. Por outro lado, o metanol apresenta elevada toxicidade, é altamente inflamável e seu manuseio, transporte e armazenamento devem ser realizados com segurança. Outra desvantagem é que o metanol tradicionalmente é obtido de fontes fósseis, o que o torna não sustentável (SOARES, 2009).

Por possuir cadeia carbônica maior que a do metanol, o etanol apresenta miscibilidade maior, fator que dificulta a sua separação da glicerina. Por apresentar um átomo de carbono a mais em sua cadeia, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano, característica benéfica à combustão nos motores. No Brasil, o etanol apresenta uma grande vantagem por ser um combustível derivado de fonte renovável, produzido a preços competitivos, o que pode garantir a sustentabilidade para os produtores de biodiesel (SOARES, 2009).

Para a obtenção de maiores rendimentos, costuma-se utilizar excesso de álcool e remoção da glicerina. Para o metanol, a razão molar empregada é de 6:1, enquanto que para o etanol, a razão é de 9:1 a 12:1 (LÔBO *et al.*, 2009).

3.5. Óleo de Sementes de Algodão

O algodoeiro é uma das culturas mais antigas no mundo, cuja fibra é principalmente aplicada na produção de tecido. A espécie herbácea (*Gossypium hirsutum L.r. latifolium Hutch*) é um arbusto de cultivo anual, de clima tropical e fácil adaptação com as devidas correções do solo. A semente do algodão não é o principal produto, podendo ser destinado à produção de ração animal ou óleo comestível (FONTES, 2012).

O algodoeiro apresenta ciclo entre 120 a 180 dias, com produtividade média de caroços de 1.900 kg/ha, rendimento em caroço entre 58 a 72%, com teor médio de óleo de 19%. A área plantada no Brasil para a safra de 2013/2014 foi de 1.119 mil hectares, alcançando uma produtividade de 2.328 kg/ha em caroços de algodão,

garantindo a posição de quinto maior produtor mundial de caroço de algodão com 2,66 milhões de toneladas (MAPA, 2015).

O óleo das sementes de algodão apresenta coloração escura devido aos pigmentos do gossipol ($C_{30}H_{30}O_8$), composto tóxico que pode provocar edemas pulmonares e hemorragias hepáticas ao homem e aos animais. A concentração nas sementes de algodão está entre 0,5 e 1,0% e apresenta características muito ácidas, reagindo com bases fortes. O gossipol pode ser eliminado através do calor no processo de refinamento do óleo, pois são compostos termolábeis (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

O óleo de algodão, assim como outras fontes de óleos e gorduras, pode ser utilizado na produção do biodiesel. O biodiesel de óleo de sementes de algodão está entre os mais baratos, se comparado com o de soja, mamona e girassol (FONTES, 2012).

O óleo de sementes de algodão é a terceira matéria-prima mais utilizada no Brasil para a produção de biodiesel, com participação de 2,0%. Em 2015 a maior parte do biodiesel foi produzido a partir do óleo de soja, com 76,5%, seguido pela gordura bovina com 19,4%, outros tipos de insumos representaram 2,4% conforme dados da EPE (2016), observados na Figura 4.

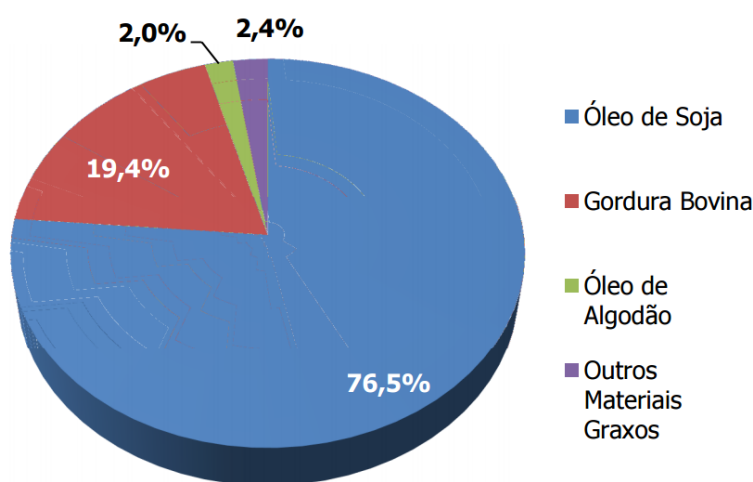


Figura 4: Matérias-primas na produção de biodiesel em 2015

Fonte: EPE (2016, p.40)

3.6. Catalisadores Heterogêneos para Biodiesel

Como visto, o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação e auxiliada por um catalisador. Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes

encontram-se na mesma fase. E na catálise heterogênea, o catalisador encontra-se em uma fase diferente (BERNARDO, 2010). Também podem ser classificados ácidos, básicos e bifuncionais, como as enzimas (ALMERINDO, 2010; AVHAD e MARCHETTI, 2015).

Os catalisadores heterogêneos surgiram da dificuldade encontrada no processo de transesterificação, que embora seja uma reação fácil, apresenta etapas de separação e purificação do biodiesel demorados e que geram elevada quantidade de águas residuais altamente cáusticas, contribuindo para um custo adicional ao produto final (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010; GRANADOS *et al.*, 2007). Algumas vantagens da utilização industrial de catalisadores heterogêneos, comparados com a catálise homogênea são (ALMERINDO, 2010):

- ✓ Minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação;
- ✓ Possibilidade de reutilização do catalisador;
- ✓ Facilidade no manuseio;
- ✓ Minimização de rejeitos;
- ✓ Elevada estabilidade térmica;
- ✓ Maior seletividade perante vários tipos de reações.

Galvão (2012) cita que pode se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e catalisador e possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade. Mas como desvantagens cita que geralmente não são tão ativos como os catalisadores homogêneos, necessitando de condições operacionais mais intensas, como maior temperatura, tempo, quantidade de catalisador e razão molar álcool: óleo para conversões similares.

Catalisadores de metais alcalinos e alcalinos terrosos têm sido bastante estudados. Na tabela periódica, a força básica dos óxidos e hidróxidos do segundo grupo tende a aumentar com o aumento do período, ou seja, $MgO < CaO < SrO < BaO$, na qual a atividade catalítica dos óxidos está relacionada com a sua alcalinidade (BERNARDO, 2010; YOOSUK *et al.*, 2011).

Teoricamente o óxido de bário demonstraria elevada reatividade catalítica, mas devido a sua solubilidade em metanol forma compostos complexos e tóxicos. O óxido de estrôncio é insolúvel em metanol e reage facilmente com CO_2 e umidade do ar,

formando SrCO_3 e $\text{Sr}(\text{OH})_2$, que diminuem muito a sua atividade catalítica. O óxido de cálcio possui elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol e pode ser sintetizado a partir de matérias-primas baratas. O óxido de magnésio apresenta propriedades ácido-base e possibilidade de grande área superficial (BERNARDO, 2010).

Matérias-primas ricas em carbonato de cálcio (CaCO_3) de baixo custo têm sido estudadas, como cascas de ovos, cascas de caranguejos, conchas de ostras, conchas de moluscos, cascas de mexilhão, resíduos de ossos de animais e dolomitas, que podem ser convertidas em óxido de cálcio (CaO), por meio de calcinação. A calcinação é o processo de secagem de sólidos a altas temperaturas, geralmente entre 300 e 800 °C, na qual o dióxido de carbono é removido da estrutura do carbonato, convertendo-o para CaO (JAGGERNAUTH-ALI *et al.*, 2015).

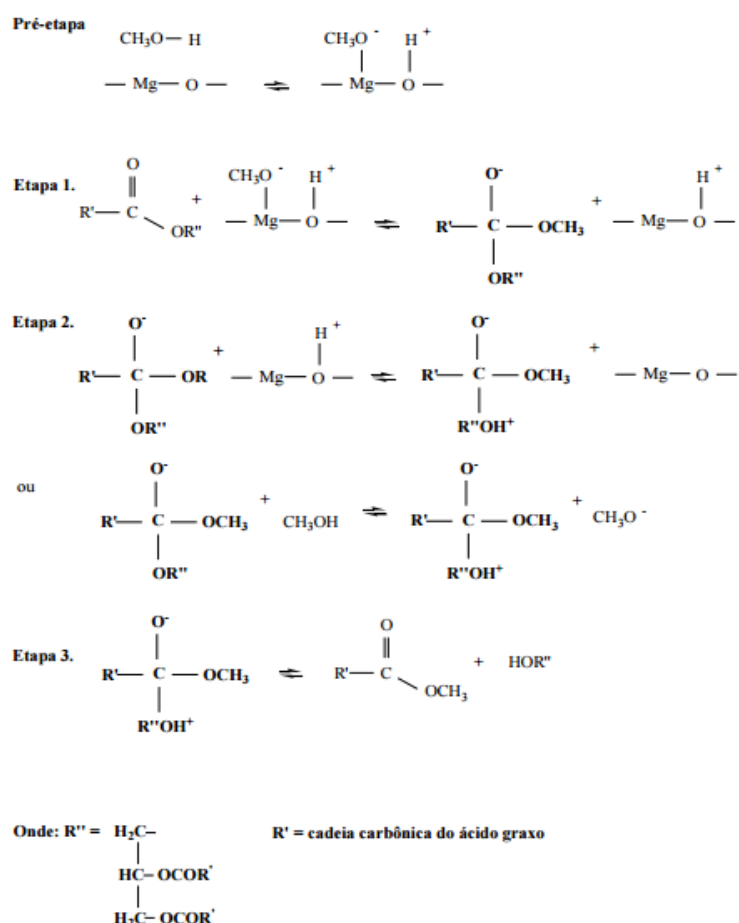


Figura 5: Mecanismo de transesterificação catalisada por base.

Fonte: ALMERINDO; (2010, p. 50)

A transesterificação por catálise básica ocorre em três etapas, conforme pode ser visualizado na Figura 5. Na pré-etapa, ocorre a formação do íon alcóóxido que é fortemente básico e tem elevada atividade catalítica. Na primeira etapa, o íon alcóóxido reage com o átomo de carbono da carbonila do triglicerídeo, resultando na formação de um composto intermediário. Na segunda etapa, esse composto intermediário reage com um álcool produzindo um íon alcóóxido. Na última etapa, o rearranjo do composto intermediário forma um éster de ácido graxo (Biodiesel) e um diglicerídeo (ALMERINDO, 2010).

A reação de transesterificação é contínua e o diglicerídeo formado é atacado pelo íon alcóóxido, formando outro éster de ácido graxo e um monoglicerídeo e, por fim, o monoglicerídeo é atacado por um íon alcóóxido, formando um éster de ácido graxo e a glicerina.

3.7. Dolomita

A dolomita é um calcário carbonático, abundante na natureza e de baixo custo constituído basicamente de carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3), que após calcinação gera óxidos (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010).

Assim como o CaO e MgO comerciais têm sido muito estudados como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação para produção de biodiesel, como por exemplo por REYERO *et al.* (2014), a dolomita também tem sido muito pesquisada como catalisador, por exemplo por NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.* (2010), NIU *et al.* (2014), CORREIA *et al.* (2015), JAIYEN *et al.* (2015) e ILGEN (2011). As dolomitas modificadas, utilizando técnicas de hidratação-desidratação, como as estudadas por YOOSUK *et al.* (2011) e WANG *et al.* (2014) ou utilizadas como suporte, como as estudadas por WILSON *et al.* (2008) e NUR *et al.* (2014).

A **Erro! Autoreferência de indicador não válida.** mostra um comparativo com estudos realizados por vários pesquisadores, que utilizaram a dolomita como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação.

Tabela 1: Comparativo de estudos que utilizaram dolomita como catalisador

Temperatura de Calcinação (°C)	Óleo Utilizado	Catalisador (%)	Razão Óleo : Álcool	Tempo de Reação (horas)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Referência
850	Canola	1,5	1:6	3	67,5	91,78*	Ilgen <i>et al.</i> (2011)
800	Palma	6,0	1:30	3	60	98,6*	Ngamcharussrivichai <i>et al.</i> (2010)
800	Palma	6,0	1:30	3	60	98,6*	Jaiyen <i>et al.</i> (2015)
750	Amendoim	4,0	1:12	2	64	96,33*	Niu <i>et al.</i> (2014)
850	Canola	1,0	1:6	4	60	98,81**	Correia <i>et al.</i> (2015)
	Girassol	2,0	1:9	4		96,52**	

* Rendimento por conversão de triglicerídeos **Rendimento em ésteres metílicos

Na Tabela 1, observa-se que os pesquisadores obtiveram bons rendimentos, apesar de diferenças na forma de calcular a conversão, cada qual utilizando tipos diferentes de óleo, com variação da quantidade de catalisador e na razão molar óleo: álcool, conforme a matéria-prima utilizada.

3.7.1. Calcinação e Desativação do Catalisador de CaO

Na calcinação, há a liberação do CO₂ da estrutura do calcário transformando-o em um material poroso e mais reativo. A área específica aumenta à medida que os gases são liberados do seu interior. A calcinação pode ocasionar a sinterização, que é a aglomeração de partículas contribuindo para o aumento da fração de grossos, ou a decrepitação, na qual a liberação dos gases ocasiona o aumento da pressão interna, e conseqüente fragmentação das partículas e aumento da fração de finos (SOUZA e BRAGANÇA, 2013).

A decomposição da dolomita que é uma mistura de carbonato de cálcio (CaCO₃) e de carbonato de magnésio (MgCO₃) ocorre em duas etapas: entre 350 e 545 °C ocorre a decomposição do MgCO₃ e formação de MgO. A aproximadamente 825 °C ocorre a decomposição do CaCO₃ e formação de CaO. A equação que representa a reação de descarbonatação é apresentada na equação (1) (ILGEN, 2011).



A dissociação de CO_2 ocorre a partir da superfície exterior para o interior da partícula. Inicialmente o gás CO_2 é liberado da superfície, conduzindo o crescimento externo de MgO e o crescimento interno de CaCO_3 , posteriormente e com a elevação da temperatura, ocorre também a dissociação do gás CO_2 da molécula de CaCO_3 , formando o CaO (SASAKI *et al.*, 2013; SAMPAIO e ALMEIDA, 2008), conforme esquema observado na Figura 6.

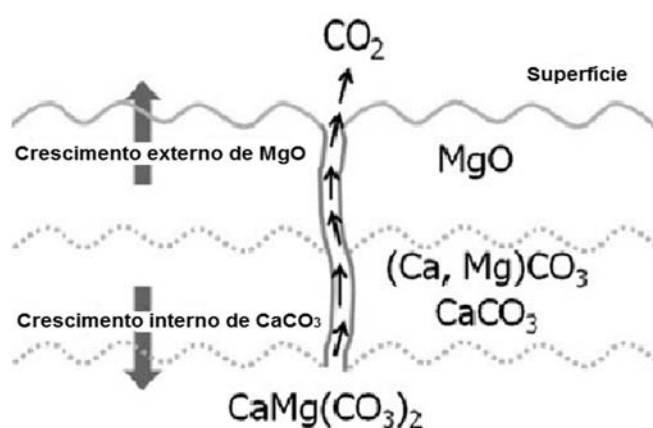


Figura 6: Superfície de dolomita e calcita na calcinação.

Fonte: SASAKI *et al.* (2013, p. 2)

A descarbonatação é uma reação reversível, que depende da concentração de CO_2 na atmosfera, da pressão parcial, da composição elementar e do tamanho da partícula do carbonato do composto (NGAMCHARUSSRIVICHAJ *et al.*; 2010).

A calcinação pode variar bastante com a composição do calcário e de outros fatores como, presença de impurezas, diferenças na cristalinidade e ligações, variações na densidade e imperfeições na rede cristalina e na forma de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008).

No que diz respeito a calcinação, há diferenças interessantes entre a calcita e dolomita (SAMPAIO e ALMEIDA, 2008):

- ✓ Na calcita há aproximadamente 56% de CaO e portanto, a perda ao fogo é em média de 44%, e na dolomita há aproximadamente 21,95% de MgO e 30,4% de CaO e portanto, a perda ao fogo é em média 48%;
- ✓ As temperaturas de decomposição ocorrem em faixas diferentes

Souza e Bragança (2013) observaram que a perda de massa da dolomita calcinada por aquecimento gradual foi de 32,3% enquanto que a perda de massa da calcinação por choque térmico foi menor, com 28,4%, presumindo que a calcinação neste não foi completa. Porém, observaram que as alterações na textura e microestrutura de ambas dolomitas calcinadas eram semelhantes, com grande aumento da área específica e reativa, devido à porosidade gerada por micros e macrofraturas nas partículas. Souza e Bragança (2013) afirmam ainda que o tipo de calcário e a temperatura de calcinação exercem influência sobre a área específica e porosidade do calcinado.

Com a calcinação, a porosidade do calcário pode aumentar em até 54% e reduzir o volume molar em 45% do volume normal, sendo que o volume molar do CaCO_3 é de $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, enquanto o volume molar do CaO é $16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (SOUZA e BRAGANÇA, 2013).

A importância da área de superfície externa do catalisador é devido ao tamanho das moléculas de triglicérides e das micelas de óleo, que não alcançam os poros dos catalisadores e acesso ao sítio ativo (DIAS *et al.*, 2012; GRANADOS *et al.*, 2007). Segundo Granados *et al.* (2007), o tamanho da molécula do metil éster é de aproximadamente 2,5 nm, da glicerina é de 0,6 nm e do triglicerídio é de 2,8 nm.

Ngamcharussrivichai *et al.* (2010), calcinaram a dolomita a 600 e 700 °C durante 2 horas e observaram que os produtos obtidos não catalisam a reação de transesterificação, sendo a melhor temperatura de 800 °C. Para a calcita, seria necessário temperaturas mais elevadas como de 1000 °C. Relatam também que um maior tempo de calcinação, de 2, 4 e 6 horas, para a dolomita, não alterou significativamente o teor de ésteres metílicos.

Ilggen (2011) estudou a influência da temperatura de calcinação da dolomita em cinco temperaturas diferentes durante 2 horas. A dolomita não calcinada e calcinados a 500 °C e 600 °C quase não exibiram atividade na transesterificação de óleo de canola com metanol. O rendimento de 73,23 % de FAME foi alcançada quando a calcinação foi realizada a 700 °C. E em temperatura de calcinação maior que 700 °C, o rendimento aumentou significativamente.

Correia *et al.* (2015) afirmam que a força básica dos sítios ativos está relacionada com a temperatura da descarbonatação do CO_2 e com a atividade dos catalisadores e

indica que o óxido de cálcio exibe propriedades básicas e atividade catalítica mais elevada do que óxido de magnésio.

A exposição dos óxidos de Ca e Mg ao ar ambiente ocasiona desativação dos sítios ativos e perda de atividade catalítica, devido à absorção de CO₂ e H₂O (GRANADOS *et al.*, 2007; NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010; KOUZU e HIDAKA, 2012).

O catalisador de CaO também é desativado devido à neutralização dos sítios básicos pelos ácidos graxos livres (AGL) contidos em óleos de baixa qualidade, ou devido à lixiviação do catalisador de CaO (KOUZU e HIDAKA; 2012).

As análises de DRX da amostra de CaO realizadas por Granados *et al.* (2007) após exposição ao ar ambiente durante 10, 20, 40 e 120 dias, mostram que após 10 dias, a amostra é totalmente transformado em Ca(OH)₂ e nenhum traço de CaO pode ser mais detectado. Após os 20 dias observa-se presença de calcita, após os 40 dias, as fases de aragonita (CaCO₃) eram visíveis e a intensidade dos picos de Ca(OH)₂ parece ser mais fraca, e após os 120 dias esse efeito é muito mais visível.

3.7.2. Basicidade e Indicadores de Hammett

Na catálise heterogênea, a atividade catalítica depende da quantidade de sítios ativos ácidos ou básicos e que apresentem força, expressa pela densidade de sítios ácidos/básicos por unidade de área ou grama do catalisador. A força de basicidade e a quantidade de sítios ativos são parâmetros independentes, cada qual determinados por procedimentos específicos. Um método de avaliação da força de basicidade de um catalisador sólido é observar a adsorção de indicadores coloridos apropriados, como os indicadores de Hammett (ZIMMERMANN, 2013).

Reyero *et al.* (2014) consideram a força de basicidade dos sólidos como a propriedade mais importante para avaliação como catalisadores de metanólise de triglicerídeos.

Os óxidos podem apresentar sítios ácidos e básicos, aumentando a complexidade da determinação desses sítios e da escala de indicadores de Hammett. Devido à essa complexidade, novos métodos, como a adsorção de moléculas com N₂ e CO, amônia e piridina em atmosfera seca, em conjunto com técnicas como RMN, IV, EPR, Espectroscopia Raman e XPS são estudados, mas a relação da função de Hammett

com a catálise de uma reação é um parâmetro interessante para avaliar a eficiência de um catalisador (ZIMMERMANN, 2013).

3.8. Propriedades Importantes para Produção de Biodiesel

3.8.1. Ácidos Graxos Livres, Índice de Acidez do Óleo e do Biodiesel

Os ácidos graxos livres são ácidos carboxílicos saturados ou insaturados constituintes naturais de gorduras e óleos, que em grande quantidade eleva o índice de acidez no óleo (SOARES, 2009). O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos num grama de óleo ou de biodiesel (BERNARDO, 2010).

No óleo ou gordura, a determinação da acidez pode indicar o seu estado de conservação, pois o processo de decomposição, altera a concentração dos íons de hidrogênio, que são neutralizados nos métodos titulométricos com soluções de álcali padrão (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

No combustível, valores altos de índice de acidez podem indicar envelhecimento precoce e causar depósitos no sistema de distribuição, danos ou entupimento de bombas de combustível e filtros, além de corrosão dos componentes do motor (BERNARDO, 2010). De acordo com a Resolução ANP nº 45/2014, o Índice de Acidez máximo permitido do biodiesel é de 0,5 mg KOH/ g de biodiesel (ANP, 2014).

Para que a reação de transesterificação catalisada por uma base seja bem-sucedida, os ácidos graxos livres do óleo devem ser inferiores a 3% e quanto maior a acidez, menor será a conversão aguardada (GALVÃO, 2012). A variedade de composição dos ácidos graxos presentes em cada tipo de óleo pode influenciar nas propriedades do biodiesel obtido (SANTOS, 2014).

A possibilidade de utilizar matéria-prima menos nobre, como óleos não comestíveis e não refinados, gorduras animais e óleos usados conduz a estudos por vários pesquisadores, pois reduziriam os custos. Por outro lado, estas matérias-primas contêm valores elevados de ácidos graxos livres do que o recomendado para a reação de transesterificação catalisada por base. Quando a concentração de ácidos graxos livres é maior que 0,5%, os ácidos graxos livres reagem com os catalisadores alcalinos

formando sabão. A formação de sabão aumenta a formação de emulsões e dificulta a separação dos ésteres metílicos do glicerol (JAGGERNAUTH-ALI *et al.*, 2015).

3.8.2. Relação Molar Óleo: Álcool

Conforme a estequiometria da reação de transesterificação, um mol do triglicerídeo requer três mols de álcool para obter três mols de éster de ácido graxo e um mol de glicerol e essa relação molar está relacionada ao catalisador utilizado (SOARES, 2009).

A reação de transesterificação é uma reação de equilíbrio, ou seja, é reversível, e necessita de um excesso de álcool para que a conversão de produtos seja favorecida. Geralmente a razão molar de 6:1 de álcool / óleo é utilizada em processos industriais para obtenção de rendimentos acima de 98%, sendo que para proporções maiores pode ocorrer maior difusão do álcool e glicerol ao biodiesel, dificultando sua separação (GALVÃO, 2012).

Ngamcharussrivichai *et al.* (2010) testaram o efeito da razão molar metanol/ óleo na transesterificação de óleo de palma com dolomita calcinada e observou que com o aumento da razão entre 15 e 30, o teor de ésteres metílicos aumentou de 66,5 % para 98,6%, sendo a melhor razão molar metanol: óleo de 30. Mas observou que houve uma diminuição do teor de ésteres metílicos com o aumento da razão molar metanol: óleo de 50 a 70, visto que a reação de transesterificação é reversível.

Ilgen (2011) realizou a transesterificação de óleo de canola com metanol na proporção molar metanol/ óleo de 6:1, utilizando 3% em peso de dolomita calcinada como catalisador, na reação com refluxo de metanol durante 3 horas, obtendo um rendimento de 91,78 % de ácidos graxos de ésteres metílicos. Quando Ilgen (2011) utilizou excesso de álcool para desviar o equilíbrio para o lado dos produtos, o rendimento de FAME aumentou de 67,97% a 91,78% com um aumento na proporção molar de metanol / óleo de 3:1 a 6:1. Também observou que um aumento adicional na proporção até 12:1 não aumentou o rendimento FAME.

Com o objetivo de estabelecer a relação em condições de reação como baixa razão molar de óleo/ álcool e baixa quantidade de catalisador, Correia *et al.* (2015) estudaram a dolomita na transesterificação de óleos de girassol e canola com metanol. Os autores obtiveram melhores resultados para óleo de canola, na proporção de 1:6

com 1% em peso de catalisador, com rendimento de 98,11% de ésteres metílicos, e para óleo de girassol, na proporção de 1:9 e 2% em peso de catalisador, com rendimento de 96,52% de ésteres metílicos.

3.8.3. Umidade na Reação

É importante a ausência de umidade na reação de transesterificação, pois em elevadas temperaturas, pode ocorrer à hidrólise dos ésteres, reação com o catalisador básico e formação de sabão, que dificulta a separação dos produtos devido à formação de emulsões. A reação de triglicerídeos com água também pode formar ácidos graxos livres. Além disso, o sabão também causa danos ao motor e redução no rendimento do processo (ALMERINDO, 2010; CORDEIRO *et al.*, 2011).

Para garantir elevados rendimentos da reação de transesterificação com catálise básica, o álcool utilizado deve ser anidro e a concentração de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5% (ALMERINDO, 2010).

Mas alguns autores como Kouzu *et al.* (2009) relataram um efeito positivo para pequenas concentrações de água, mas que maiores quantidades podem promover a formação de sabão indesejável na reação com catálise heterogênea com CaO.

3.8.4. Tempo e Temperatura de Reação

Comumente a reação de transesterificação é realizada próximo ao ponto de ebulição do álcool, sendo para o metanol próximo à 65 °C (GALVÃO, 2012).

Ngamcharussrivichai *et al.* (2010) indicam que o tempo de reação ideal é de 3 horas, na qual obteve rendimento máximo de 98,6% de ésteres metílicos a partir de óleo de palma e dolomita calcinada.

Ilgen (2011) estudou a influência do tempo e da temperatura na reação de transesterificação de óleo de canola, catalisada por dolomita calcinada, na qual obteve melhores rendimentos de ésteres metílicos com o aumento do tempo e da temperatura, atingindo 87% em 2 horas e 91,78% com 3 horas de reação e na temperatura de refluxo do metanol (67,5 °C). No entanto, os rendimentos ficaram constantes em aproximadamente 90% entre 3 e 6 horas de reação.

3.8.5. Quantidade de Catalisador

A concentração de ésteres metílicos formados aumenta proporcionalmente com o aumento da quantidade de dolomita calcinada, devido ao aumento do número de sítios ativos (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010; CORREIA *et al.* 2015).

Ngamcharussrivichai *et al.* (2010) obtiveram condições adequadas para a transesterificação de óleo de palma com metanol na proporção molar de metanol/ óleo de 30, tempo de reação de 3 horas a 60 °C com dolomita calcinada de 6% em peso.

Ilgen (2011) variou a quantidade de catalisador de 0,5 a 6,0% em peso, na reação com óleo de canola. O rendimento de FAME aumentou de 77,16% a 91,60% com um aumento na quantidade de catalisador entre 0,5% e 1,5%. Porém verificou que não houve aumento significativo do rendimento com quantidade de catalisador acima de 1,5% em peso, significando que a reação já havia atingido o equilíbrio e um excesso de catalisador não forma mais produto.

Em suas pesquisas, Correia *et al.* (2015) obtiveram rendimentos de 98,81% em conversão para a reação com óleo de canola e de 96,52% em reação com óleo de girassol, utilizando respectivamente, a quantidade de 1% e 2% em peso de catalisador, demonstrando que a quantidade de catalisador é um fator importante na reação de transesterificação.

3.8.6. Reutilização do Catalisador de Dolomita

Ngamcharussrivichai *et al.* (2010) recuperaram a dolomita calcinada a 800 °C durante 2 horas através de centrifugação e lavagem com metanol, conseguindo rendimentos de ésteres metílicos superiores a 90% até a sétima repetição, afirmando perda significativa do sítio ativo por lixiviação em metanol.

Ilgen (2011) utilizou cerca de 4,5% em peso de catalisador, visto que a separação completa em papel de filtração não seria possível. A reação de transesterificação foi realizada a refluxo de metanol, com uma razão molar de 6:1 de metanol/óleo de canola. O catalisador de dolomita pôde ser reutilizado 3 vezes sem perda aparente de atividade, com rendimentos de FAME superiores a 90%. Mas observou que no quarto ciclo o rendimento diminuiu para 75,25%. Em vista deste ocorrido, Ilgen (2011)

regenerou o catalisador por calcinação a 850°C durante 2 horas, obtendo rendimento de 81,78%, que foi cerca de 10% menor do que o catalisador de origem. Esse efeito pode ser devido à perdas de catalisador por lixiviação.

Jaiyen *et al.* (2015) relatam que a dolomita calcinada foi reutilizável até a sétima repetição com rendimento de FAME de mais de 90%, e diminuindo para 82% após 10 utilizações. Observou que a perda de catalisador durante cada repetição foi inferior a 3% e por isso esse fator não foi considerado como causa de desativação.

3.8.7. Fases ativas para Produção de Biodiesel

A fase cataliticamente ativa é a produção de $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ou metóxido de cálcio produzido por uma reação de CaO com metanol, apenas por agitação em metanol a temperatura ambiente. Também há estudos que indicam que a fase cataliticamente ativa é o gliceróxido de cálcio, cuja fórmula química é $\text{Ca}[\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$, produzido pela reação do CaO com o glicerol sob a condição de transesterificação (KOUZU e HIDAKA, 2012).

Inicialmente, o CaO é ativado com metanol, sendo convertido em $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, que apresenta atividade catalítica maior que o CaO não ativado. Com o transcorrer da reação de transesterificação, o óleo é catalisado pelo $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ produzindo FAME e glicerina como subproduto. A glicerina produzida reage com o CaO , formando um novo complexo, o CaO -glicerina, que também exibe uma atividade catalítica elevada, e com a progressão da reação, acelera ainda mais a reação de transesterificação, funcionando como o principal catalisador da reação de transesterificação (KAWASHIMA *et al.*, 2009).

Kouzu *et al.* (2009) citam que o óxido de cálcio foi transformado em digliceróxido de cálcio pela combinação com glicerol durante a primeira reação de transesterificação, causando uma diminuição na resistência de base. Na segunda e seguintes reações de transesterificação, o catalisador sólido básico mostrou-se quimicamente estável e não foi desativado. Citam também que a adição de umidade aumentou da atividade catalítica do digliceróxido de cálcio, no entanto, observaram o aumento da lixiviação de catalisador no biodiesel e no glicerol.

Granados *et al.* (2009), mediram a solubilidade de CaO em vários líquidos relevantes para a produção de biodiesel e verificou que a solubilidade de CaO em metanol era

de ordem de grandeza menor do que em glicerol-metanol e misturas de biodiesel-glicerol-metanol. A solubilidade nas misturas contendo glicerol era devido à formação de digliceróxido de cálcio, mas esse fato não invalida o uso de CaO como catalisador de metanólise e o CaO pode ser reutilizado em vários ciclos, desde que a carga de catalisador esteja acima de 1% em peso.

Já Reyero *et al.* (2014) afirmam que o glicerolato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$), sintetizado por reação de glicerol e o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), também é uma fase ativa. Em seus trabalhos excelentes desempenhos catalíticos foram obtidos, embora tenha observado que o glicerolato de cálcio apresenta menor atividade do que CaO ou o gliceróxido de cálcio, mas com a vantagem de ser muito resistente ao envenenamento por CO_2 e H_2O do ambiente.

E Dias *et al.* (2016) afirmam que o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produto da mistura de CaO e água, também é uma fase ativa. Citam que quando CaO é utilizado como catalisador, várias fases de cálcio podem ser formadas na reação (hidróxido de cálcio, digliceroxido de cálcio e metóxido de cálcio) e que essas fases podem contribuir de formas diferentes no processo catalítico, como foi observado em seus estudos de curvas cinéticas de cada uma dessas fases ativas.

3.8.8. Lixiviação do Cálcio e Magnésio e Problemas no Biodiesel

A lixiviação do metal ativo é um efeito comum para catalisadores à base de CaO, assim como para outros óxidos de metais alcalino-terrosos, mas a contaminação do biodiesel produzido por Ca pode ser removida por adsorção em resina de troca iônica (NGAMCHARUSSRIVICHAJ *et al.*, 2010).

A lixiviação diminui a expectativa de reuso do catalisador de CaO, além de contaminar o biodiesel com as espécies de Ca lixiviados, visto que em alguns países há uma quantidade de tolerância. Por exemplo, o padrão de qualidade europeu estabelece que o conteúdo de cálcio no biodiesel deve ser no máximo de 5 ppm (KOUZU e HIDAKA; 2012). No Brasil, segundo a Resolução nº 45/2014 da ANP, o biodiesel deve apresentar a concentração de cálcio e magnésio combinados máximos de 5 mg/ kg de biodiesel (ANP, 2014).

Kouzu e Hidaka (2012) estimaram a solubilidade do CaO em metanol em aproximadamente 26 mg/L e relacionam a lixiviação do catalisador de CaO com a

propriedade polar do metanol. No entanto, essa relação não pode ser feita baseado apenas na solubilidade de CaO em metanol, pois as propriedades químicas do processo podem variar com o aumento da taxa de conversão. Os ésteres metílicos atuam como um cossolvente para dissolver metanol em óleo vegetal e a polaridade da fase alcoólica aumenta com a produção de glicerol.

Jaiyen *et al.* (2015) realizaram um experimento para provar que uma lixiviação significativa de cálcio contribuiu para uma “catálise homogênea”, utilizando dolomita calcinada e uma mistura de resíduos de conchas calcinadas, ambos à 800 °C, que foi inicialmente agitada com metanol a 60 °C durante 1 hora. O catalisador foi então removido por filtração e o filtrado foi misturado ao óleo de palma para a realização de metanólise sob condições de reação típicas. Mas não foi detectada produção de ésteres metílicos para ambos os casos, indicando que a quantidade de cálcio lixiviado era relativamente pequeno para catalisar a reação por via homogênea.

Kouzu *et al.* (2009) estudaram a atividade catalítica do cálcio solúvel lixiviado, realizando a reação de transesterificação de óleo de soja utilizando glicerol recolhido anteriormente, que conforme análise continha grande quantidade de cálcio solúvel. No primeiro teste obteve rendimento de 47% de FAME em 2 horas de reação, indicando que o cálcio lixiviado era ativo. Mas no segundo teste não houve produção de FAME.

Sabões de cálcio dissolvidos em biodiesel precipitam durante o armazenamento prolongado, diminuindo a concentração de cálcio em duas vezes e meia, portanto a filtração de biodiesel bruto imediatamente após separação da fase alcoólica não remove totalmente o cálcio (VELJKOVIĆ *et al.*, 2015).

No processo de transesterificação homogêneo catalisado por álcalis, a lavagem com água ou água acidificada é eficiente na remoção do catalisador do biodiesel bruto, mas não é adequada para o biodiesel obtido por transesterificação catalisada por CaO, devido a formação de sabões de cálcio, os quais são muito estáveis quando dissolvidos no biodiesel bruto (VELJKOVIĆ *et al.*, 2015).

Kouzu *et al.* (2009), em estudos de lixiviação do cálcio, encontraram para o primeiro ciclo de reação de transesterificação, 139 ppm de cálcio no biodiesel e 4602 ppm de cálcio no glicerol. No segundo ciclo, o biodiesel apresentava 22 ppm de cálcio e o glicerol continha 2012 ppm de cálcio. Nas reações seguintes de reutilização do

catalisador, não houve variação significativa no conteúdo de cálcio nos produtos. A quantidade de cálcio solúvel chegou a 10,5% em peso para na primeira reação de transesterificação. Na segunda e seguintes reações de transesterificação, as quantidades da substância solúvel ficaram em torno de 4% em peso e que, portanto, a lixiviação do catalisador básico sólida é maior apenas na primeira reação de transesterificação.

A lixiviação afeta diretamente o número de vezes que o catalisador pode ser reutilizado quando operando em batelada ou o tempo de operação no processo contínuo, e o Ca lixiviado em contato com ar ambiente pode reagir com o CO₂ atmosférico resultando na formação de CaCO₃ (GRANADOS *et al.*, 2009b).

Alguns íons como cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺) podem estar presentes em amostras de biodiesel devido ao processo de fabricação, como através da água de lavagem na purificação do combustível ou derivado de remoção parcial do sabão ou através das matérias-primas utilizadas, como os catalisadores. A presença desses íons pode ocasionar corrosão em componentes do motor, entupimentos em motores, formação de cinzas nas câmaras de combustão, além de causar risco à saúde humana e ao meio ambiente. (ZEZZA, 2011).

Sousa (2009) observou que a lixiviação de cálcio no biodiesel aumentou com o aumento do tempo de reação, pois há aumento do tempo de contato entre as substâncias.

O catalisador lixiviado para o meio reacional, em exposição ao ar e evaporação do metanol residual, forma um precipitado de aspecto gelatinoso, resultado da reação entre o CO₂ atmosférico e o cálcio lixiviado no produto, originando carbonato de cálcio (SOUSA, 2009; GRANADOS *et al.*, 2009b).

Dias *et al.* (2016) e Reyero *et al.* (2014) citam que a fase de digliceróxido de cálcio é a responsável pela lixiviação de cálcio, que funciona como um processo homogêneo e influencia a coloração da glicerina. E ainda, Dias *et al.* (2016) correlacionam a glicerina escura como resultado obtido por um processo homogêneo e a glicerina de coloração clara é resultado de um processo heterogêneo.

Apesar da lixiviação do catalisador básico ser inevitável, o Ca solúvel pode ser removido com a utilização de resina de permuta catiônica e, assim, o óxido de cálcio

pode ser utilizado na reação catalítica heterogênea para produzir o biodiesel (KOUZU *et al.*, 2009).

3.8.9. Tratamento e Purificação do Biodiesel

Vários métodos de purificação de biodiesel bruto obtidos através de processos heterogêneos têm sido estudados, mas esse tratamento depende das matérias-primas utilizadas na produção. Em geral, são classificados em: lavagem úmida, lavagem seca, extração por membrana, precipitação, complexação e síntese e purificação simultânea de biodiesel (VELJKOVIĆ *et al.*, 2015).

A lavagem úmida, que utiliza água ou água acidificada como o agente removedor de impurezas, tem se mostrado ineficaz na purificação de biodiesel produzido com catalisadores heterogêneos à base de CaO (ALBA-RUBIO *et al.*, 2012).

A lavagem a seco foi desenvolvida com o objetivo de substituir a lavagem com água, utilizando agentes como adsorventes e resinas, em forma de suspensão ou como um leito fixo, que agem com filtração, adsorção, troca iônica e interação sabão/glicerol (VELJKOVIĆ *et al.*, 2015).

Outros métodos como a complexação, que utiliza um agente complexante, como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e métodos de precipitação, que utilizam agentes precipitantes, como o ácido oxálico ou ácido cítrico, também têm sido estudados para remover os íons de cálcio do biodiesel bruto (VELJKOVIĆ *et al.*; 2015).

Sousa (2009) utilizou o ácido oxálico e o ácido cítrico, para a remoção de cálcio lixiviado para o biodiesel e obteve a melhor remoção de 77% com o ácido oxálico. Mas também observou o aumento no índice de acidez do produto após a remoção de cálcio.

Ferrero *et al.* (2014) avaliaram a eficiência de resina e de membrana de cerâmica, utilizando biodiesel bruto de óleo vegetal virgem e óleo de resíduos foram pré-tratados com Na₂CO₃. Os autores concluíram que a eficácia na remoção de cálcio lixiviado deve-se ao pré-tratamento, mas que a resina e a membrana de cerâmica são eficientes na remoção de sabões de sódio e glicerol presentes no biodiesel, mas que no entanto, não são eficientes na remoção do metanol.

Alba-Rubio *et al.* (2012) estudaram vários processos de lavagens utilizando água, águas acidificadas, misturas de metanol- Na_2CO_3 e resina sulfônica. Por esses ensaios, os autores conseguiram reduzir a concentração de cálcio lixiviado para menos que 5 ppm no biodiesel utilizando a mistura de metanol- Na_2CO_3 ou a resina sulfônica. No entanto, observaram que o biodiesel que recebeu o tratamento com a resina, teve seu índice de acidez elevado para 3,8 mg KOH/g, que é superior valor especificado por legislação.

Kouzu e Hidaka (2013) realizaram teste de purificação para remover o catalisador de CaO lixiviado passando o biodiesel preparado através de uma coluna recheada com resina de permuta catiônica. Os autores estudaram quatro diferentes resinas, sendo que com as resinas protonadas de matriz polimérica macro-reticular obtiveram elevada eficiência, com remoção de 100% do catalisador de CaO lixiviado. Também verificaram a redução do glicerol livre no biodiesel, mas para este recomendam a purificação em duas etapas, além da regeneração e reutilização da resina após lavagem com metanol e solução de ácido clorídrico.

Visto que as possíveis formas de cálcio lixiviado encontradas no biodiesel são gliceróxido de cálcio, metóxido e hidróxido, há a possibilidade de aumento da acidez do biodiesel utilizando resina, pois ocorre a permutabilidade dos íons (KOUZU e HIDAKA, 2013).

Resinas podem eliminar sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor e impurezas minerais presentes (GERVAJIO, 2005).

Algumas resinas esgotadas após vários ciclos de regeneração por lavagem com metanol, podem ser devolvidas ao fabricante para regeneração iônica ou mesmo serem descartadas em aterros ou incineradas (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016). O metanol utilizado na lavagem para regeneração da resina também pode ser reaproveitado na reação de transesterificação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A dolomita utilizada como catalisador de biodiesel nos experimentos deste trabalho é originária da região de Itaoca, distrito de Cachoeiro de Itapemirim – ES.

O óleo de soja e o óleo de sementes de algodão utilizados nas reações de transesterificação são de grau alimentício, encontrado em mercado nacional.

A resina de troca iônica utilizada na purificação do biodiesel é uma resina comumente utilizada para tratamentos de água encontrado em mercado nacional.

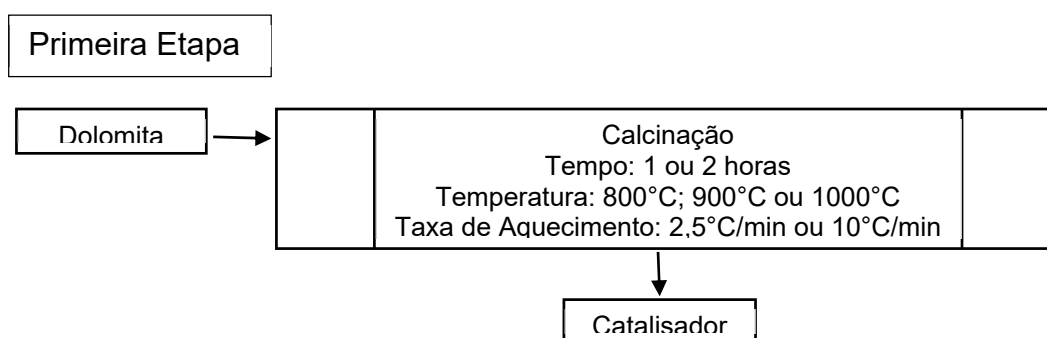
Os reagentes utilizados nas reações de transesterificação e análises das propriedades da matéria-prima e dos produtos são de grau analítico e foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2. Súmula dos Trabalhos Realizados

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa, foram realizados testes de calcinação da dolomita, na qual foram identificadas as melhores condições para obtenção de catalisador.

Na segunda etapa, foram realizados testes de reações de transesterificação. Inicialmente foi realizado um acompanhamento cinético utilizando placas de Cromatografia de Camada Delgada (CCD), com amostras retiradas de 15 em 15 minutos por 4 horas, para determinação do melhor tempo para obtenção de ésteres metílicos.

Posteriormente, as reações foram replicadas nos melhores tempos identificados no acompanhamento pela placa de CCD. O esquema do processo e atividades realizadas estão na Figura 7.



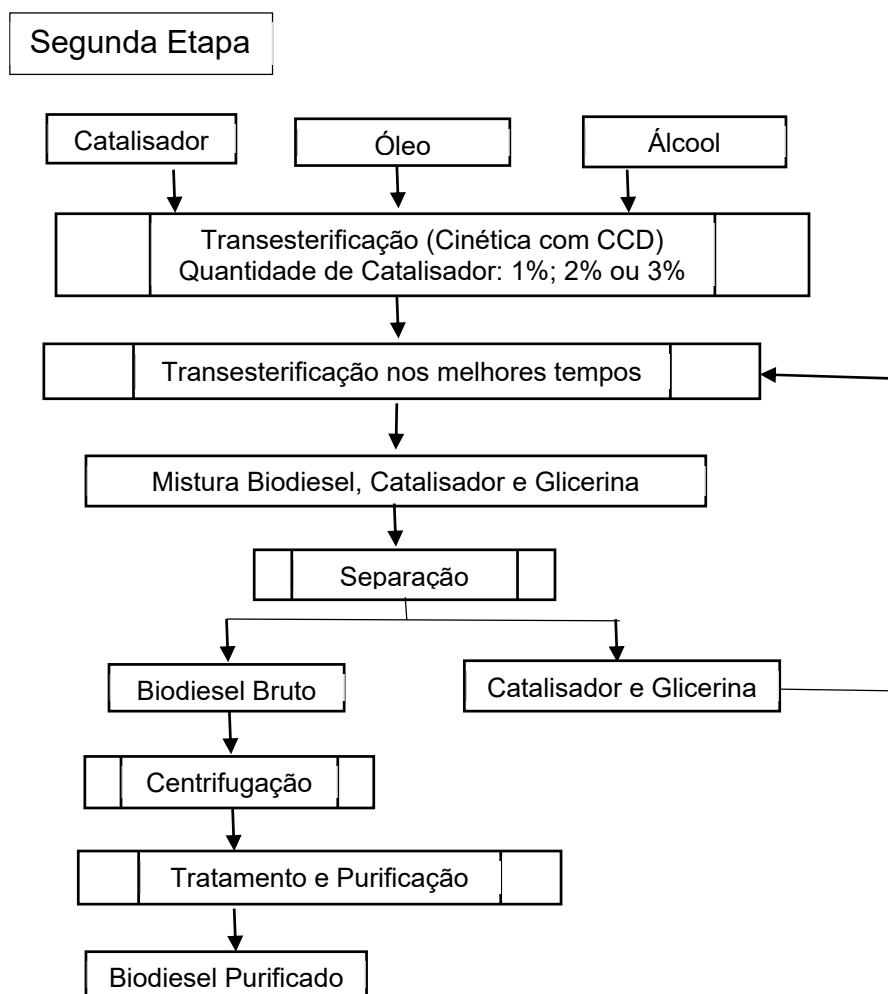


Figura 7: Esquema das atividades realizadas

4.3. Caracterização do Óleo

4.3.1. Índice de Acidez

Para a determinação do Índice de Acidez do óleo e para biodiesel, utilizou-se o método descrito por Silva Filho (2010), com adaptações. Pesou-se aproximadamente 2 g de amostra em um erlemmeyer e adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool (2:1) neutralizado. Posteriormente, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína 1% e a solução foi titulada com solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/ L, previamente padronizada com biftalato de potássio até a primeira coloração rosa persistir por 30 segundos. Para calcular o índice de acidez, foi aplicada a equação (2).

$$IA = \frac{V_{NaOH} \cdot F_C \cdot M \cdot 56,1}{m_a} \quad (2)$$

Na qual,

IA = Índice de Acidez (mg KOH/ g amostra)

V_{NaOH} = Volume de solução de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL)

Fc = Fator de correção da solução de hidróxido de sódio

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio (mol/L)

56,1 = Massa molar de KOH (g/mol)

m_a = Massa da amostra (g)

4.3.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado por procedimento adaptado de Oliveira *et al.* (2012). Pesou-se aproximadamente 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Ao erlenmeyer, foi adaptado um condensador de refluxo. Em chapa aquecedora, o erlenmeyer foi aquecido até a ebulição branda por 30 minutos. Após o aquecimento, foi adicionado de 2 a 4 gotas de indicador fenolftaleína 1%. A solução foi titulada a quente com uma solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L padronizado, até o desaparecimento da coloração rosa. Foi realizado o mesmo procedimento sem a amostra, para a determinação da amostra em branco. O índice de saponificação foi calculado pela equação (3).

$$IS = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 56,1}{m_a} \quad (3)$$

Na qual,

IS = Índice de Saponificação (mg KOH/ g amostra)

V_1 = Volume da solução de HCl na titulação da amostra em branco (mL)

V_2 = Volume da solução de HCl na titulação da amostra (mL)

M = molaridade da solução de HCl

56,1 = mg de KOH neutralizados por 1mL de solução de HCl

m_a = massa da amostra (g)

4.3.3. Determinação da Umidade

A umidade do óleo e do biodiesel produzido foram analisados em um Analisador de Umidade da marca Shimadzu, modelo MOC63u. Selecionado o modo automático, foi colocado aproximadamente 1 mL de amostra sobre bandeja, a qual é aquecida à temperatura de 105 °C até seu desarme automático.

4.4. Calcinação da Dolomita

A dolomita natural foi calcinada em mufla da marca Vulcan, modelo 3-550PD com, regulador de taxa de aquecimento, pertencente ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) Campus de Alegre - ES, nas temperaturas de 800 °C, 900 °C ou 1000 °C, taxas de aquecimento de 2,5 °C/min ou 10,0 °C/min e tempos de calcinação de 1 ou 2 horas. Após calcinação, o catalisador foi resfriado e conservado em dessecador até a sua utilização. A perda por calcinação ou perda ao fogo foi calculada pela equação (4).

$$P = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (4)$$

Na qual,

P = perda por calcinação (%)

m₁ = massa da amostra antes da calcinação (g)

m₂ = massa da amostra calcinada (g)

4.5. Caracterização do Catalisador

4.5.1. Análise Química da Dolomita

A dolomita natural foi analisada quimicamente por via úmida, baseados nos procedimentos de determinação da perda ao fogo com correção pela variação do anidrido sulfúrico, determinação do óxido de silício pelo método do ácido perclórico, determinação do óxido de ferro por complexometria, determinação do óxido de alumínio por complexometria, determinação do óxido de cálcio por complexometria, determinação do óxido de magnésio por complexometria e determinação do óxido de

sódio e óxido de potássio por fotometria de chama, descritos no Manual Técnico da ABCP (2003).

4.5.2. Análise Estrutural da Dolomita e Catalisador

As dolomitas natural e calcinada foram analisadas por DRX em um Difratorômetro de Raios-X, da marca PANalytical Empyrean, modelo PIXCell3D, pertencente ao DEMAR/EEL/USP, ângulos de varredura (2θ) 10° a 90° , utilizando tubo de radiação de Mo- $k\alpha$, tempo de 15 seg, passo de 0,02.

As alterações nas massas das amostras foram realizadas em um Analisador Termogravimétrico (TGA), da marca Shimadzu, modelo TGA – 50, pertencente ao LMC/LPT/UFES, na taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, com fluxo de gás Argônio de 50 ml/min.

A estrutura superficial da dolomita natural e calcinada foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da Shimadzu, modelo SSX-550, pertencente ao LMC/LPT/UFES, nas ampliações de 500, 2000, 5000 e 10.000 vezes, sem processo de metalização.

4.5.3. Indicadores de Hammett

A basicidade e força básica da dolomita natural e dos catalisadores foram analisadas de modo qualitativo e quantitativo utilizando indicadores de Hammett, conforme metodologia descrita por Silva (2013), adaptado. Os indicadores utilizados, sua respectiva faixa de constante de acidez (pKa) e sua coloração em meio ácido ou básico estão na Tabela 2.

Tabela 2: Indicadores de Hammett utilizados

Indicador de Hammett	pKa	Coloração	
		Ácido	Básico
Alaranjado de Metila	3,5	vermelho	amarelo
Vermelho de Metila	5,0	vermelho	amarelo
Azul de Bromotimol	7,1	amarelo	verde-azul
Fenolftaleína	9,8	incolor	rosa-roxo
Índigo Carmim	12,2	azul	amarelo

Análise Qualitativa de Hammett

Para a análise qualitativa, em tubo de ensaio foi colocado aproximadamente 25 mg de amostra e adicionado 1 mL de solução do indicador na concentração 0,1 % em

metanol. O tubo de ensaio foi fechado para evitar a evaporação do álcool e agitado por aproximadamente 5 minutos. O tubo de ensaio foi colocado em repouso por aproximadamente 24 horas. Após o repouso foi observado a coloração da solução.

Análise Quantitativa de Hammett

Para a análise quantitativa, em erlenmeyer, pesou-se aproximadamente 0,15 g de amostra e adicionado 2 mL de solução indicadora metanólica 0,1 %. A solução foi agitada vigorosamente com auxílio de agitador magnético por 30 minutos. Após esse processo, a solução foi titulada com solução metanólica de ácido benzóico 0,01 mol/L. A basicidade foi calculada conforme as equações (5) e (6), e realizado o somatório dos valores ao final.

$$C_{H^+} = C_{ab} \cdot V_g \quad (5)$$

$$B = \frac{C_{H^+}}{M} \quad (6)$$

Na qual,

C_{H^+} = quantidade de matéria de ácido benzóico no volume da solução utilizada na titulação (mol)

C_{ab} = concentração da solução metanólica de ácido benzóico (mol/L)

V_g = volume de solução gasta na titulação (L)

M = massa de amostra (g)

B = Basicidade (mmol/g)

4.6. Reação de Transesterificação

Inicialmente o catalisador e o metanol foram agitados por aproximadamente 1 hora para formação de metóxido de cálcio. As reações de transesterificação foram realizadas em reator encamisado da marca Marconi, modelo MA 502/D com capacidade de 500 mL, com condensador acoplado e agitação mecânica, na temperatura de 60 °C e razão molar de óleo: metanol de 1:6. A quantidade inicial de óleo foi de 150 mL, o tempo de reação variou entre 1 a 4 horas e a quantidade de catalisador utilizado variou de 1 a 3% em peso do óleo.



Figura 8: Reator utilizado nas reações de transesterificação

4.7. Reutilização do Catalisador

Após a reação de transesterificação, a mistura foi colocada em funil de separação. Observa-se a formação da fase do biodiesel e uma fase na qual o catalisador e a glicerina apresentam-se misturados. Ambas as fases foram recuperadas. A fase com a mistura de catalisador e glicerina foi reutilizada sem tratamentos nas próximas reações de transesterificação, seguindo o procedimento descrito no item 4.6. E visto que não foi possível quantificar a quantidade de catalisador recuperado, a quantidade de óleo e metanol foi reduzida em aproximadamente 20% em peso em relação a reação anterior, mantendo-se a razão molar óleo: metanol de 1:6.

4.8. Tratamento e Purificação do Biodiesel

O biodiesel recuperado do funil de separação foi colocado em centrífuga da marca Novatécnica, modelo NT 810, em rotação de 3200 rpm por 1 hora, para separação de parte do catalisador remanescente.

Posteriormente, foi adicionado ao biodiesel aproximadamente 30% em peso de resina de troca iônica e agitado mecanicamente por 15 minutos em temperatura ambiente. Após esse período, a mistura passou por filtração simples para a retirada da resina de troca iônica. Esse procedimento foi repetido até a eliminação completa do cálcio e

magnésio lixiviado, cuja determinação encontra-se descrita no item 4.9.4. A resina de troca iônica pode ser reaproveitada após lavagem simples com etanol.

Após o tratamento com a resina de troca iônica, o biodiesel foi colocado em Evaporador Rotativo da marca Fisatom, modelo 801, com rotação de 40 rpm, temperatura do banho à 70 °C e pressão negativa entre 600 a 700 mmHg.

4.9. Caracterização do Biodiesel

4.9.1. Determinação da Massa Específica a 20°C

A massa específica do biodiesel produzido foi analisada em um Densímetro Digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 M. Após procedimento de lavagem do sistema, uma pequena quantidade da amostra foi inserida no capilar, com o cuidado de não formar bolhas, e a leitura foi realizada à temperatura de 20 °C.

4.9.2. Cromatografia de Camada Delgada

O acompanhamento e o produto obtido na reação de transesterificação foram caracterizados em ensaio preliminar de Cromatografia de Camada Delgada, em placas de sílica.

Para o acompanhamento, as amostras foram tomadas a cada 15 minutos durante 4 horas de reação de transesterificação. A cada coleta de amostra, esta foi rapidamente colocada em banho frio (± 20 °C) com o intuito de cessar a reação. Após separação de fases, uma pequena parte superior foi utilizada para a realização de ensaio de Cromatografia de Camada Delgada (CCD).

Para a Cromatografia de Camada Delgada, foram preparadas soluções de óleo e biodiesel produzido, diluídos com um pouco de álcool etílico. Com auxílio de um capilar de vidro de 1 mm de diâmetro interno, aplicou-se uma gota de cada solução na placa, com distância aproximada de 1 cm entre cada aplicação e a uma distância de 1 cm da borda inferior da placa, de modo que a solução eluente não toque na aplicação. Após a aplicação, colocou-se as placas em câmara de vidro saturada com a solução eluente, contendo 18 mL de éter de petróleo, 2 mL de éter etílico e 3 gotas de ácido acético glacial. Após absorção do eluente pela placa, esta é retirada da

câmara contendo o eluente e colocada em uma câmara de revelação contendo iodo em grãos.

4.9.3. Rendimento em Massa

Após a separação das fases no funil, a fase superior foi recuperada e o rendimento em massa do biodiesel foi determinado preliminarmente através do cálculo de rendimento em massa (7), que é a razão da massa do produto da reação de transesterificação pela massa de óleo utilizada.

$$R\% = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{óleo}}} \cdot 100 \quad (7)$$

Na qual,

R% = rendimento mássico do biodiesel (%)

$m_{\text{biodiesel}}$ = massa do produto da Transesterificação (g)

$m_{\text{óleo}}$ = massa de óleo utilizada (g)

4.9.4. Determinação de Cálcio e Magnésio Lixiviado

Para a determinação de cálcio e magnésio lixiviado realizou-se a titulação complexiométrica com EDTA, um método utilizado para determinação da dureza da água, conforme descrito por Soares (2009), adaptado. Em erlenmeyer foi colocado 25 mL de etanol e 1 mL da amostra. Foi adicionado 1 mL de solução tampão pH 10 contendo $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e homogeneizado. Após a homogeneização, foi adicionado uma pequena quantidade de indicador negro de eriocromo T e agitado para a dissolução. A solução foi titulada lentamente com solução de EDTA 0,01 M previamente padronizada, até que a coloração passe de violeta para azul. O total de cálcio e magnésio lixiviado foi calculado conforme equações (8) e (9):

$$T1 = \frac{C_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot Fc \cdot 40 \cdot 1000}{A} \quad (8)$$

$$T2 = \frac{T1 \cdot 1000}{d} \quad (9)$$

Na qual,

T1 = total de cálcio e magnésio lixiviado em Ca (mg Ca/L biodiesel)

T2 = total em mg cálcio lixiviado (mg Ca/kg biodiesel)

C_{EDTA} = concentração da solução de EDTA

V_{EDTA} = volume de solução de EDTA utilizado (mL)

F_c = fator de correção da solução de EDTA

A = volume de amostra (mL)

d = massa específica do biodiesel (kg/m^3)

40 = massa molar do cálcio (g/mol)

Foi calculado também a taxa de remoção de cálcio lixiviado pela resina de troca iônica, através da equação(10):

$$R = \frac{(M1 - M2)}{M1} \cdot 100 \quad (10)$$

Na qual,

R = taxa de remoção de cálcio pela resina (%)

M1 = total de cálcio lixiviado antes do tratamento com resina (mg Ca/kg biodiesel)

M2 = total de cálcio lixiviado após o tratamento com a resina (mg Ca/kg biodiesel)

4.9.5. Cromatografia Gasosa

O biodiesel foi caracterizado quimicamente em um cromatógrafo a gás da marca Shimadzu (CG-DIC) modelo CG-2010 Plus, equipado com detector de ionização de chama, utilizando um procedimento adaptado de Pereira (2011). Para a fase estacionária, foi utilizada a coluna capilar SGE HT5 Aluminum Clad (25 m x 0,32 mm id x 0,1 μm) e o nitrogênio foi usado como gás de arraste. A temperatura inicial foi de 45 °C por 1 minuto, a qual foi elevada até 180 °C a uma taxa de 15 °C/minuto. Depois a temperatura foi elevada para 230 °C a uma taxa de 7 °C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Novamente a temperatura foi elevada para 380 °C com taxa de 10 °C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. As

temperaturas do injetor e do detector foram de 380 °C. Foi injetada 1 µL da amostra do biodiesel dissolvido em hexano. A vazão da coluna foi de 1,2 mL/minuto. Os gases hidrogênio e ar sintético foram empregados para chama do detector.

Os ésteres metílicos foram identificados por análise em cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), em equipamento com detector seletivo de massa, da marca Shimadzu, modelo QP-PLUS-2010. A coluna cromatográfica utilizada foi a do tipo capilar de sílica fundida com fase estacionária Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), utilizando hélio como gás de arraste. As condições usadas foram descritas por Pardo (2010), sendo a temperatura do injetor de 250 °C, fluxo do hélio de 1 mL/min, temperatura da fonte de 200 °C, temperatura da interface de 250 °C. A determinação dos ésteres metílicos foi realizada por comparação com os espectros de massas da biblioteca do equipamento Wiley 7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise do Óleo de Algodão

Com o objetivo de avaliar a possível influência do óleo nas reações de transesterificação, foram realizadas análises de índice de acidez, índice de saponificação e umidade do óleo de sementes de algodão utilizado nos experimentos. Os valores encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Características do óleo de algodão

	Média
Índice de Acidez (mg KOH/g)	2,06 ± 0,34
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	195,5 ± 0,79
Umidade (%)	0,75 ± 0,10

Observa-se que o valor de índice de acidez do óleo de algodão está elevado, visto que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução RDC nº 270 de 22 de setembro de 2005, especifica para o índice de acidez um valor máximo de 0,6 mg KOH/ g para óleos e gorduras refinados.

A ANVISA (2005) não mais especifica o índice de saponificação para óleos, mas a resolução anterior (Resolução RDC nº 482, de 23 set 1999 - Revogado), determinava o limite entre 189 e 195 mg KOH/g de óleo. Portanto o valor encontrado estaria um pouco elevado.

A ANVISA (2005) também não especifica um limite para a umidade em óleos e gorduras, mas conforme alguns autores, como Almerindo (2010) e Cordeiro (2011), enfatizam a importância da ausência de umidade para a realização de reações de transesterificação, portanto o valor de umidade encontrado também é considerado elevado. Mas alguns autores, como Kouzu *et al.* (2009) relataram um efeito positivo para reação de transesterificação de óleo de soja com umidade de 0,2% em peso, na qual obteve bons rendimentos em FAME, devido ao aumento da atividade catalítica.

Provavelmente, os valores apresentados na Tabela 3 ficaram acima do desejado pelo fato do óleo adotado experimentalmente se encontrava vencido e essas análises indicam o estado de conservação do óleo.

5.2. Primeira Etapa

5.2.1. Testes de Calcinação

Na primeira etapa do trabalho, foram realizados testes de calcinação, na qual as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas, de 800 °C, 900 °C ou 1000 °C, taxas de aquecimento de 2,5°C/min ou 10°C/min, por 1 ou 2 horas. Foi realizado as reações de transesterificação utilizando essas dolomitas calcinadas, nessa fase utilizando óleo de soja, metanol e quantidade de 3% em peso de catalisador por 3 horas. E foi observado a perda de massa por calcinação (Perda ao Fogo) e o rendimento em massa calculado do biodiesel produzido, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Condições da calcinação, perda e rendimento em massa

Amostra	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Tempo de Calcinação (horas)	Perda ao Fogo (%)	Rendimento em Massa (%)
1	800	2,5	1	25,3	***
2	900	2,5	1	38,6	74,9
3	1000	2,5	1	42,8	86,7
4	800	10,0	2	38,4	***
5	900	2,5	2	45,4	91,8
6	900	10,0	2	45,7	89,5

*** Não formou fases

Observa-se na Tabela 4 que houve maior perda por calcinação com o aumento da temperatura e do tempo de calcinação. Para as amostras 1 e 4, o tempo de calcinação de 1 hora e a temperatura mais baixa mostraram-se insuficientes para a descarbonatação e na amostra 3, a temperatura mais elevada de 1000 °C compensou o pouco tempo de calcinação.

As amostras 5 e 6 apresentaram perdas por calcinação bem semelhantes, apesar da taxa de aquecimento serem diferentes, com 45,4 % e 45,7 % respectivamente. A taxa de aquecimento poderia influenciar no aumento da área superficial e, conseqüentemente, no rendimento em massa do produto da reação de transesterificação. Mas realizadas as reações de transesterificação com as respectivas amostras, os rendimentos em massa dessas ficaram muito semelhantes, com 91,8 % e 89,5 %, respectivamente.

Também analisando as perdas por calcinação obtidos com os testes de calcinação, pode-se dizer que a dolomita utilizada no presente trabalho provavelmente é um pouco mais calcítico do que dolomítico, conforme classificação apresentada por Sampaio e Almeida (2008), na qual afirma que a perda ao fogo, que é a liberação de CO₂, é em média 44% para a calcita e 48% para a dolomita. Mas ainda é considerada dolomita devido presença de magnésio.

Na Tabela 4, notam-se melhores rendimentos em massa com as maiores perdas por calcinação, pois uma boa descarbonatação da dolomita ocasiona o aumento da área superficial específica e reativa, devido ao aumento da porosidade gerada por micro e macrofraturas nas partículas, conforme observado por Souza e Bragança (2013).

Para as amostras 1 e 4, não foi possível separar e quantificar o produto em fases, provavelmente a descarbonatação da dolomita não foi suficiente para geração de poros e ativação de sítios.

Para as amostras 5 e 6, as perdas por calcinação e os rendimentos em massa foram bem semelhantes. A pequena diferença nos valores de rendimentos em massa pode estar relacionada às perdas de produto durante o processo. A perda por calcinação é um bom parâmetro indicativo de melhor porosidade e atividade catalítica, resultando em maior rendimento da reação.

Visto que os melhores rendimentos foram observados para as amostras 5 e 6 e que esses foram bastante semelhantes, decidiu-se utilizar o catalisador gerado pelas condições de calcinação da amostra 6, de calcinação a 900 °C, com taxa de 10 °C/min por 2 horas, para a próxima etapa do trabalho, visto que a calcinação ocorre com maior rapidez.

5.2.2. Indicadores de Hammett

Foi realizada análise qualitativa e quantitativa de força de basicidade para os catalisadores calcinados por 1 hora em temperaturas diferentes, de 800 °C, 900 °C ou 1000 °C e taxa de aquecimento fixada em 2,5 °C/minuto.

Conforme Reyero *et al.* (2014), força da basicidade é citada como sendo mais forte do que o indicador mais fraco que exibe uma mudança de cor, porém mais fraco do que o indicador mais forte que não produz alterações. A partir dessa afirmação, foram

realizadas as observações para a análise qualitativa. A análise qualitativa de alteração da coloração da dolomita natural e calcinada pode ser vista na Figura 9.

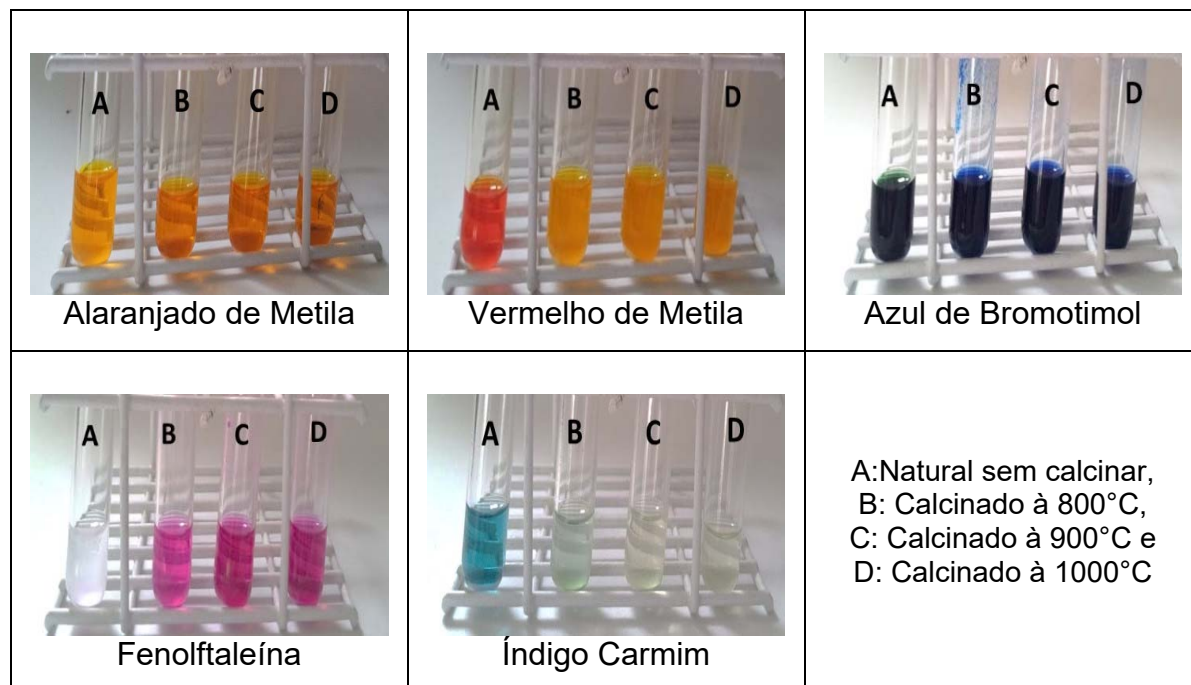


Figura 9 : Mudança de cor dos catalisadores

Para o Alaranjado de Metila, todas as dolomitas apresentam pH acima de 3,5 inclusive a dolomita natural não calcinada, pois apresentaram coloração amarela.

Para o Vermelho de Metila, a dolomita natural não calcinada apresenta pH acima de 3,5 mas abaixo de 5,0 e ficou com tom levemente alaranjado e não vermelho e outras dolomitas calcinadas apresentaram coloração amarela.

Para o Azul de Bromotimol, a dolomita não calcinada provavelmente possui o pH entre 6,6 e 7,1, que é a zona de transição desse indicador, pois ficou com coloração verde e as outras dolomitas calcinadas apresentaram pH acima de 7,1, pois ficaram com a coloração azul.

Para a Fenolftaleína, apenas a dolomita natural não calcinada apresenta pH abaixo de 9,8, pois ficou incolor, enquanto as de dolomita calcinada apresentaram coloração rosa, portanto com pH acima de 9,8.

E para o Índigo Carmim, a dolomita natural apresenta pH abaixo de 12,2, pois ficou com coloração azul. A dolomita calcinada à 800 °C também apresentou coloração

levemente azul, portanto também possui pH abaixo de 12,2. Os demais catalisadores parecem estar com pH na faixa de transição, pois também não apresentaram nem a cor azul e nem a cor amarela, que é a coloração para pH acima de 12,2.

Na Tabela 5, estão os valores encontrados na análise quantitativa utilizando os indicadores de Hammett.

Tabela 5: Análise quantitativa com indicadores de Hammett

Indicador de Hammett	pKa	800°C	900°C	1000°C
Alaranjado de Metila	3,5	0	0	0
Vermelho de Metila	5,0	0,24	0,60	2,20
Azul de Bromotimol	7,1	0,64	0,72	0,96
Fenolftaleína	9,8	0,32	0,76	0,88
Índigo Carmim	12,2	0,08	0,36	0,12
Basicidade (mmol/g)	-	1,28	2,44	4,16

Observando os valores da Tabela 5, é verificado que a basicidade dos catalisadores aumenta conforme o aumento da temperatura de calcinação, confirmando a afirmação de Correia *et al.* (2015), a qual relaciona a força de basicidade dos sítios ativos com a temperatura da descarbonatação do CO₂ e com a atividade dos catalisadores. A maior basicidade encontrada nos ensaios foi de 4,16 mmol/g para a dolomita calcinada à 1000 °C, que provavelmente deve apresentar maior número de sítios ativos básicos.

A utilização de indicadores de Hammett é um método acessível e indicativo de possíveis tendências de basicidade e atividade catalítica de catalisadores heterogêneos, refletindo no rendimento da reação de transesterificação.

5.2.3. Análise Química da Dolomita

A análise química da dolomita, realizado por via úmida, é visualizada na Tabela 6:

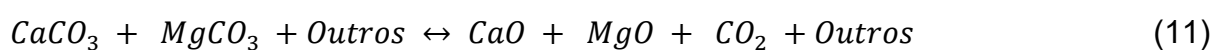
Tabela 6: Composição química da dolomita (%)

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	RI*	Perda ao Fogo
41,07	13,23	0,34	0,15	0,05	0,05	0,02	0,25	44,84

*RI = Resíduo Insolúvel

A análise química mostra que esse material é composto por carbonatos de cálcio e magnésio, que após calcinação decompõe-se em óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), com quantidades de 41,07% e 13,23%, respectivamente. Observa-se também pequenas quantidades de outros elementos, especialmente de silício (0,34%), de alumínio (0,15%) e de ferro (0,05%), presentes na amostra de dolomita, que somam 0,86%.

Estimando a equação estequiométrica da calcinação da dolomita, a partir da análise química temos:



Portanto, pela análise química e pela equação estequiométrica da calcinação da dolomita (11) é possível encontrar a quantidade total de carbonatos que é de 99,1%, sendo que 71,9% refere-se ao carbonato de cálcio e 27,2% ao carbonato de magnésio. Esses valores demonstram que o material é bastante puro, composto basicamente por carbonatos. A análise também confirma a perspectiva realizada no item 5.2.1, na qual sugere que o material utilizado é um pouco mais calcítico que dolomítico, mas ainda denominada dolomita devido à presença de carbonato de magnésio.

Ainda pela estequiometria da equação de calcinação, é possível calcular o CO₂ liberado dos carbonatos, que é de 45,9%. Esse valor é compatível ao encontrado na análise experimental, de 44,84% (Tabela 6) e nos ensaios realizados na primeira etapa desse trabalho para as melhores condições de calcinação (Tabela 4).

5.2.4. Análise Estrutural da Dolomita

Para um melhor entendimento das características da dolomita e suas propriedades catalíticas para produção de biodiesel, foi realizado também análises de DRX, TGA/DTG e MEV. Os resultados são comentados a seguir.

Difração de Raio-X (DRX)

A utilização de difração de raios-X para a caracterização da dolomita natural e dolomita calcinada constitui uma importante ferramenta para identificar a composição mineralógica e identificação das fases cristalinas presentes nesses materiais, que auxiliam na avaliação das propriedades relacionadas à atividade catalítica do material. Os difratogramas das dolomitas natural e calcinada são visualizadas na Figura 10.

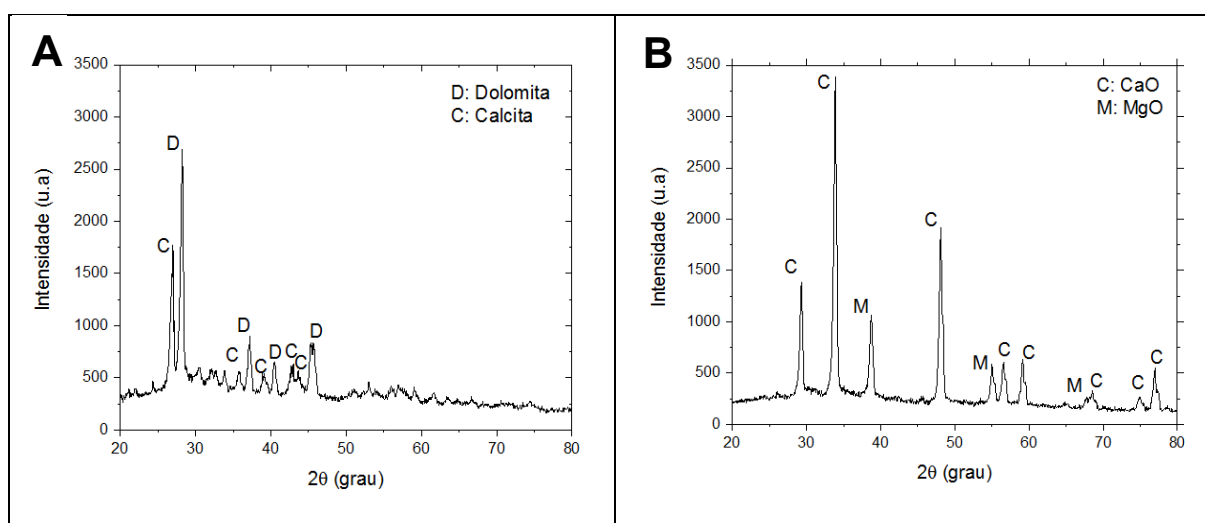


Figura 10: Difratogramas de dolomita natural (A) e calcinada (B)

Na dolomita natural, Figura 10 – A, observa-se as fases atribuídas à calcita, localizados nos pontos 35,92°; 39,08°; 43,04°; 43,72° com proeminência do ponto 27°. E as fases atribuídas a dolomita, localizados nos pontos 37,24°; 40,56° e 45,68°, com a maior proeminência para o pico em 28,28°. Essas fases confirmam que o material mineral analisado é uma mistura de calcita e dolomita.

Após a calcinação, na Figura 10 – B, observa-se que as linhas de difração características de carbonatos (calcita e dolomita) desaparecem devido à liberação de CO₂, formando novas fases cristalinas, relacionadas ao CaO e ao MgO. Esse fato é comprovado pelos picos localizados em 56,64°; 59,2°; 68,6°; 75,0,8°, 77,04°, com ênfases para os picos em 29,24°; 33,92° e 48,16°, que representam o CaO. E picos relacionados ao MgO, na forma de cristais de periclásio, localizados em 38,76°; 55,12° e 68,84°.

No difratograma da dolomita natural (Figura 10 - A) os picos referentes as fases cristalinas da calcita e dolomita se sobressaem devido estes componentes estarem

em maior quantidade, representando 99,1% do material (71,9% de CaCO_3 e 27,2% de MgCO_3), enquanto os outros elementos somam apenas 0,86%, conforme foi comentado na análise química, no item 5.2.3. Conseqüentemente, no difratograma da dolomita calcinada (Figura 10 – B) sobressaem os picos relacionados ao CaO e MgO .

As fases cristalinas de CaO e MgO formadas pela calcinação do material são as responsáveis pela atividade catalítica do material, na reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Análise Termogravimétrica (TGA / DTG)

A análise termogravimétrica revela as variações da massa em função da temperatura em um ambiente e atmosfera controlados. Permite conhecer o andamento da reação de descarbontação da dolomita e sua transformação em um material reativo para catálise de produção de biodiesel. As curvas de TGA e DTG são visualizadas na Figura 11.

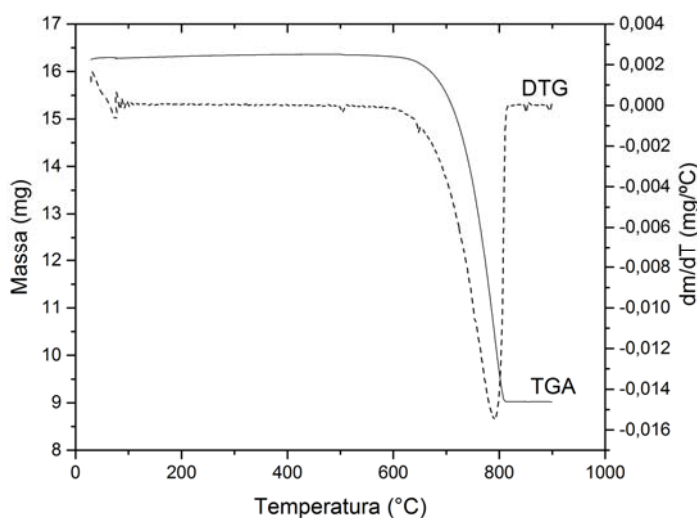


Figura 11: Curvas de TGA / DTG de dolomita natural

A variação inicial na massa da amostra, visualizada na curva DTG da Figura 11, entre 29,2 °C e 111,4 °C, foi de apenas 0,6% e provavelmente se refere a alguma interação da atmosfera e amostra. A partir dessa temperatura, a variação na massa permanece

estável até aproximadamente aos 600 °C, temperatura na qual se inicia a decomposição do material.

Na curva de TGA, observa-se que a decomposição se inicia por volta dos 600,6 °C e conclui-se aproximadamente aos 816,9 °C. A variação de massa observada na decomposição da amostra devido à dissociação do CO₂ foi de 45,1%. Esse valor é compatível com a perda ao fogo encontrada pela análise química (Tabela 6), cujo valor encontrado foi de 44,84% e pelo valor estequiométrico, de 45,84%. Também é compatível com os valores encontrados nos testes realizados na primeira etapa deste trabalho (Tabela 4) para as melhores condições de calcinação, na qual as maiores perdas foram de aproximadamente 45%.

Cabe ressaltar que a temperatura de calcinação escolhida e utilizada nesse trabalho (de 900 °C por 2 horas) foi um pouco maior do que o indicado na análise de TGA/DTG devido aos testes realizados na primeira etapa, na qual demonstrou que a calcinação da dolomita a 800 °C por 2 horas foi insuficiente para a descarbonatação do material, perdendo apenas 38,4%, conforme foi mostrado na Tabela 4.

Alguns autores, como Ilgen (2011), Sampaio e Almeida (2008) e Földvári (2011) sugerem que a decomposição térmica da dolomita ocorre em duas etapas, sendo a primeira faixa de temperatura atribuída à formação de MgO e o segundo intervalo à formação de CaO. Observando a curva TGA, a dolomita estudada apresenta os intervalos de decomposição sobrepostos entre 600,6 °C e 816,9 °C.

Segundo Földvári (2011), a dissociação da dolomita é irregular e as curvas termoanalíticas indicam a cristalinidade. Quando bem cristalina apresenta a decomposição dupla das fases, caso contrário podem se sobrepor uma a outra. Além disso, afirma que a quantidade de massa de amostra também pode ocasionar diferenças na decomposição, para uma maior quantidade de amostra observa-se efeitos térmicos de decomposição em etapas bem expressas, enquanto que para pequenas amostras, a decomposição térmica dos componentes ocorre em temperaturas muito próximas ou quase idênticas.

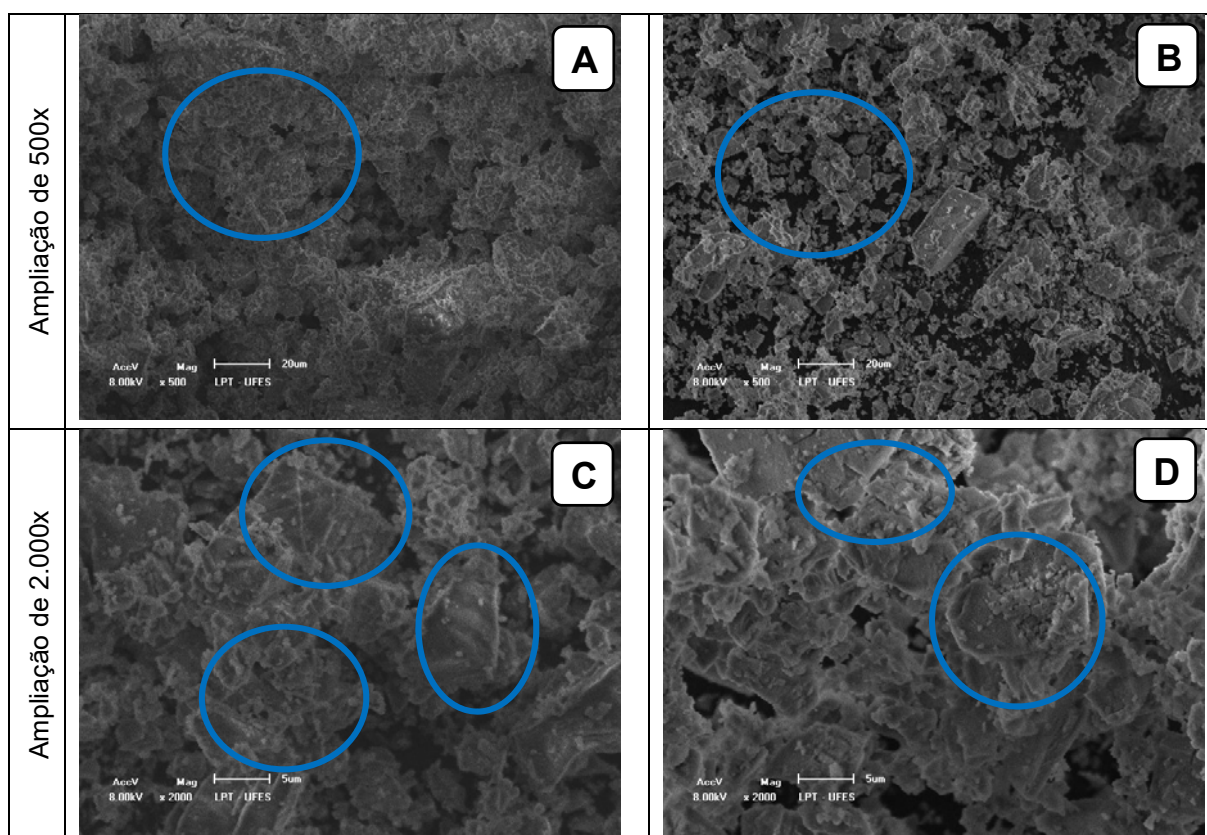
Földvári (2011) explica também que apesar da alteração de peso na termogravimetria apresentar uma precisão de + 0,1%, muitas vezes as quantidades da composição individuais de minerais só podem ser determinadas por ordens de grandeza inferior, e a precisão na determinação e os limites de detecção das fases são diferentes para

cada mineral, e que, portanto, em um sistema multicomponente a determinação é mais difícil do que outras.

Essas observações citadas por Földvári (2011) podem ser uma das explicações para que a curva da dolomita estudada nesse trabalho, tenha apresentado sobreposição nos intervalos de decomposição.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) permite avaliar a microestrutura de materiais sólidos. A análise em MEV da dolomita e dolomita calcinada revelaram as alterações ocorridas na superfície do material após a calcinação. Estas alterações na superfície auxiliam no contato das substâncias e na realização da catálise para produção de biodiesel. As imagens capturadas por análise microscópica MEV podem ser visualizadas na Figura 12.



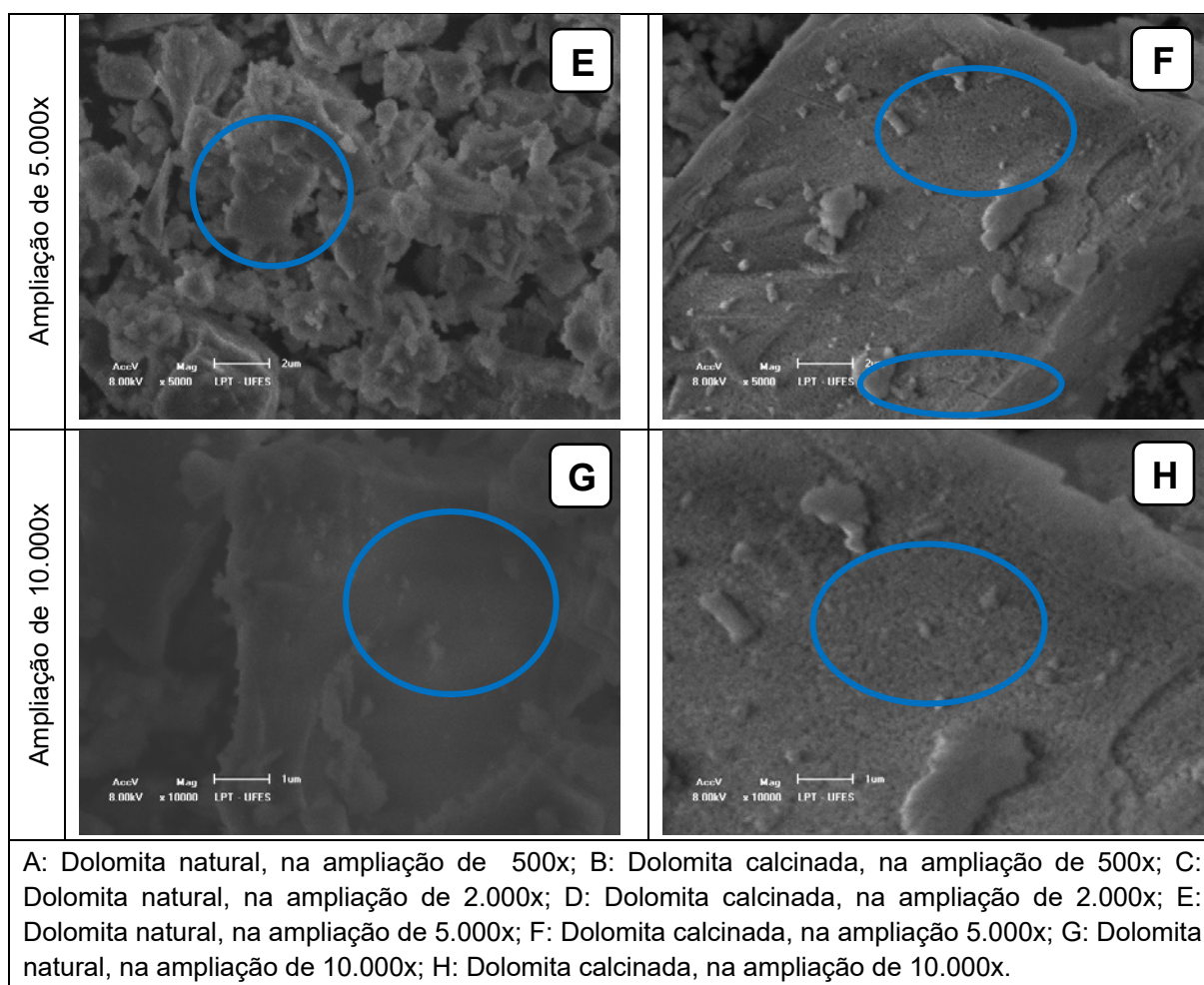


Figura 12: Imagens MEV de dolomita natural e calcinada

Nas imagens relacionadas às ampliações de 500 vezes é possível notar que a dolomita natural (Figura 12 – A) apresenta larga faixa granulométrica e partículas aglomeradas, provavelmente devido à alguma umidade presente no material. Já a dolomita calcinada (Figura 12 – B) também exibe ampla faixa granulométrica, porém as partículas apresentam-se mais dispersas devido ao material estar seco e devido à descarbonatação.

Nas imagens das ampliações de 2.000 vezes, a dolomita natural (Figura 12 – C) apresenta a superfície das partículas mais lisas e é possível observar indícios da clivagem romboédrica em algumas partículas, característicos de calcitas e dolomitas. E, na imagem da dolomita calcinada (Figura 12 – D), observa-se que algumas partículas parecem perder um pouco a clivagem característica do material. Apresentam a presença de algumas fissuras nas partículas maiores e bastante micropartículas. As fissuras são importantes para o aumento da quantidade de

micropartículas, e conseqüentemente o aumento da área de superfície reativa da partícula, características importantes para catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, pois facilitam o contato com as moléculas de óleo.

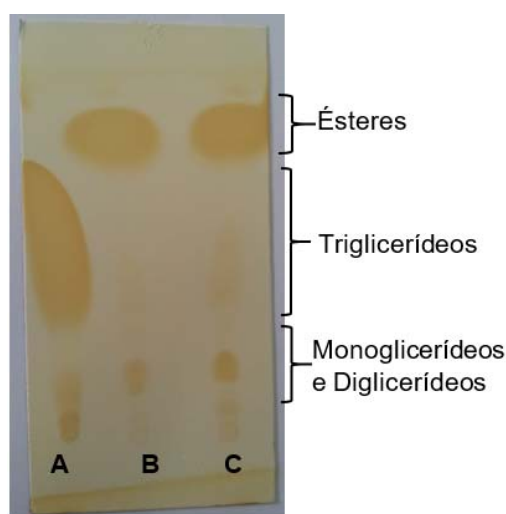
Nas imagens das ampliações de 5.000 e 10.000 vezes, para a dolomita natural (Figura 12 – E e G) observa-se melhor a superfície lisa das partículas e após a calcinação (Figura 12 – F e H), com alteração da textura, na qual se observa maior porosidade na superfície. Na Figura 12 – F, na partícula de dolomita calcinada, observa-se algumas fissuras, devido à difusão do CO₂, que ocorre a partir da superfície exterior para o interior da partícula.

5.3. Segunda Etapa

5.3.1. Reações de Transesterificação e Reutilização do Catalisador

Nesta etapa do trabalho, os experimentos foram realizados com o óleo de sementes de algodão, metanol e o catalisador de dolomita calcinada a 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min por 2 horas, o qual foi selecionado em ensaios realizados na primeira etapa do trabalho.

A partir das reações de transesterificação com óleo de sementes de algodão e metanol, foram realizadas análises preliminares calculando o rendimento em massa e realizando a cromatografia de camada delgada (CCD).



A: Óleo; B: Catalisador 900°C, 2 horas, 2,5°C/min; C: Catalisador 900°C, 2 horas, 10°C/min

Figura 13: Cromatografia de camada delgada

A cromatografia de camada delgada foi realizada para verificar a ocorrência da reação de transesterificação e formação do produto. Na placa de CCD observa-se a mancha relativa ao biodiesel (ésteres), além de possíveis manchas relacionadas à mono, di e triglicerídeos que não reagiram, um exemplo é observado na Figura 13.

No acompanhamento das reações de transesterificação realizadas por 4 horas e com retiradas de amostras a cada 15 minutos, conforme descrito no item 4.9.2, foi visto que para a reação utilizando 1% em peso de catalisador chega a produzir ésteres, mas as manchas relacionadas a mono, di e triglicerídeos também aparecem com grande nitidez para todas as amostras, sendo, portanto, considerado não viável.

O acompanhamento da reação utilizando 2% em peso de catalisador mostrou-se adequado a partir de 2:45 horas de reação, com manchas relacionadas aos ésteres e poucas relacionadas a mono, di e triglicerídeos, sendo que a partir deste momento observa-se pouca evolução na qualidade das manchas.

E utilizando o mesmo princípio, para o acompanhamento da reação utilizando 3% em peso de catalisador, as manchas revelaram que o tempo ideal é de 1 hora de reação.

Visto que a reação utilizando 1% em peso de catalisador não se mostrou promissora, essa proposição foi então descartada. Portanto, foram utilizados para os experimentos, os parâmetros de concentração de 2% em peso de catalisador com tempo de 2:45 horas de reação. E para a concentração de 3% em peso de catalisador com tempo de 1 hora de reação. Também foram realizados testes de reutilização do catalisador utilizando os mesmos tempos de reações. As condições das reações e resultados obtidos podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 7: Rendimentos em massa das reações

Reação	Catalisador	Quantidade de Catalisador (%)	Tempo de Reação (h)	Rendimento em Massa (%)
2.1	900°C, 10°C/min, 2h	2	2:45	89,9 ± 4,2
2.2	Recuperado de 2.1	***	2:45	98,8 ± 8,8
2.3	Recuperado de 2.2	***	2:45	102,6 ± 3,5
3.1	900°C, 10°C/min, 2h	3	1	90,8 ± 6,0
3.2	Recuperado de 3.1	***	1	99,7 ± 7,9
3.3	Recuperado de 3.2	***	1	107,4 ± 7,2

*** Não mensurável

Na Tabela 7, observa-se os rendimentos em massa médios das reações iniciais e de reutilizações do catalisador, que foram considerados satisfatórios e também foi possível reutilizar o catalisador por mais duas reações para ambas proposições, de 2% e 3% em peso de catalisador, visto que nos últimos ensaios, sobrou pouco do catalisador, devido às perdas no processo.

Os rendimentos em massa médios para as reações iniciais e de reutilizações do catalisador nas quantidades de 2% e 3% em peso, foram muito similares, diferenciando-se somente no tempo do processo de 2:45 horas e de 1 hora, respectivamente. Esses resultados ocorrem devido nas reações que utilizaram a quantidade de 2% em peso de catalisador, provavelmente há menor quantidade de sítios ativos disponíveis, e conseqüentemente, é necessário um tempo demasiado maior para a realização da catálise da reação.

Os rendimentos em massa médios das reações de reutilização do catalisador, de 102,6% e 107,4%, respectivamente das reações 2.3 e 3.3, sugerem a presença de glicerol livre, metanol, acilgliceróis não reagidos, ou mesmo de sabões, que podem ter contribuído para esses rendimentos acima de 100%, como observado por Kucek (2004). Para esses cálculos foi utilizado o valor em massa da fase superior obtida logo após a separação em funil e antes da realização da purificação e tratamento com a resina de troca iônica. Além disso, o rendimento em massa foi calculado somente em relação a massa de óleo de semente de algodão utilizada.

Apesar do óleo de sementes de algodão apresentar um índice de acidez elevado (comentado no item 5.1), característica que poderia influenciar negativamente, foi possível realizar as reações de transesterificação utilizando uma razão molar óleo : metanol (1:6) e quantidade de catalisador (2% e 3% em peso) relativamente baixas e também utilizando temperaturas mais brandas, de 60 °C, obtendo-se rendimentos em massa satisfatórios.

Foi observado também que provavelmente a fase ativa formada nos experimentos utilizando óleo de sementes de algodão, metanol e catalisada por dolomita calcinada foi o digliceróxido de cálcio, que apesar da cinética ser mais rápida, apresenta comportamento semelhante aos catalisadores homogêneos. A coloração da glicerina resultante era escura, como relatado por Dias *et al.* (2016), que afirma que a cor escura da glicerina confirma o mecanismo relatado.

Os resultados da análise química e quantitativa realizada por cromatografia gasosa, dos produtos das reações de transesterificação utilizando o óleo de sementes de algodão e metanol, catalisada por dolomita calcinada, na qual foram identificados os ésteres metílicos formados e a quantidade em percentual em cada reação, pode ser visualizada na Tabela 8.

Tabela 8: Composição dos produtos das reações (%)

Composto	Reação					
	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Miristato de Metila	0,58	0,59	0,64	0,59	0,57	0,58
Palmitoleato de Metila	0,43	0,43	0,44	0,43	0,40	0,42
Palmitato de Metila	20,92	21,15	21,79	20,85	21,06	22,07
Linoleato de Metila	59,55	60,14	57,43	60,17	60,86	57,14
Oleato de Metila	13,93	13,77	15,37	13,82	13,49	16,58
Estereato de Metila	2,39	2,32	2,39	2,34	2,29	2,06
Não Identificado	0,048	-	0,078	-	-	-
Glicerol	0,048	0,036	0,078	0,049	0,044	0,11
Não Ésteres	2,104	1,564	1,784	1,751	1,286	1,040
Total de Ésteres	97,80	98,40	98,06	98,20	98,67	98,85

A cromatografia gasosa dos produtos das reações de transesterificação de óleo de sementes de algodão, metanol e catalisada por dolomita calcinada, revelou que o éster mais expressivo foi o linoleato de metila, com quantidade variando entre 57,14% (para a Reação 3.3) a 60,86% (para a Reação 3.2), seguido pelo éster palmitato de metila que variou entre 20,85% (para a Reação 3.1) a 22,07% (para a Reação 3.3).

E o éster menos expressivo foi o palmitoleato de metila com quantidade variando de 0,40% (para a Reação 3.2) a 0,44% (para a Reação 2.3). Esses dados são compatíveis aos de Schuler (2010) que também encontrou o éster linoleato de metila (linoléico com 51,2%) como mais expressivo seguido pelo palmitato de metila (palmítico com 27,2%) para o biodiesel obtido de óleo de sementes de algodão.

A cromatografia gasosa também revelou a presença de glicerol, que variou entre 0,036% a 0,11% e a presença de “Não ésteres”, que podem ser de metanol não

evaporado, acilgliceróis não reagidos ou sabões que restaram mesmo após o tratamento e purificação, e variou entre 1,040% a 2,104% nas reações.

No somatório de ésteres, a cromatografia gasosa mostrou que todos os produtos apresentaram elevadas concentrações em ésteres, com valores que variaram entre 97,80% (para a Reação 2.1) a 98,85% (para a Reação 3.3).

As elevadas concentrações em ésteres formados nos produtos das reações podem ser resultado devido ao fato de se ter diminuído a quantidade de óleo utilizado, não sendo possível quantificar o catalisador reutilizado, conforme foi descrito no item 4.7. A atividade catalítica foi mantida para a quantidade de óleo de cada reação de reutilização do catalisador. Outra possibilidade é que devido ao tratamento com a resina de troca iônica, esse tenha removido parte da matéria-prima não reagida, uma vez que a resina pode eliminar sais, ácidos graxos livres, impurezas que conferem cor e odor e impurezas minerais presentes (GERVAJIO, 2005). Mas também há contradições, como afirmam Kouzu e Hidaka (2013) de que as resinas dificilmente reduzem o conteúdo de acilgliceróis (mono, di e triglicerídeos) e de sabão de cálcio em biodiesel bruto.

Os resultados alcançados de total de ésteres são um pouco melhores se comparados aos de Ilgen (2011) que realizou reação à temperatura de refluxo do metanol, com uma razão de 6: 1 molar de metanol para óleo de canola e 3% em peso de catalisador, obtendo um rendimento de 91,78% de FAME após 3 horas. Observando ainda que nesse trabalho para a quantidade de 3% de catalisador, a reação foi realizada em apenas 1 hora.

Os resultados em total de ésteres são comparados aos encontrados por Correia *et al.* (2015) que obtiveram a conversão de óleo de canola, utilizando razão molar de 1: 6 e 1% em peso de catalisador, obtendo um rendimento de 98,81 % em ésteres. E para o óleo de girassol, utilizando razão molar de 1:9 e 2% em peso de catalisador, obtendo rendimento de 96,52% em ésteres. Para ambos experimentos, as condições foram mantidas em temperatura de 60°C e tempo de reação de 4 horas. Mas observando que o tempo de reações utilizadas no presente trabalho foram menores, de 1 hora (para 3% de catalisador) e de 2:45 horas (para 2% de catalisador).

E comparados aos resultados encontrados por Jaiyen *et al.* (2015), que alcançaram rendimento de 98,6% de ésteres na reação com óleo de palma, proporção molar de

metanol: óleo mais elevado, de 30: 1, visto que o óleo de palma é um pouco mais ácido que o óleo de sementes de algodão.

Comparando com Correia *et al.* (2015), que avaliaram a reutilização do catalisador dolomita calcinada a 850 °C por 3 horas e conseguiram utilizar durante três ciclos, no presente trabalho também se conseguiu utilizar o catalisador de dolomita por três ciclos para cada quantidade de catalisador proposta (2% e 3% em peso), mas com alguma perda da atividade catalítica. Mas Correia *et al.* (2015) realizaram um tratamento no catalisador recuperado em cada ciclo, no qual o catalisador foi separado utilizando um sistema de vácuo, lavou-se duas vezes com metanol e secou-se a 100 °C durante 1 hora e armazenado em dessecador até a reação. E nesse estudo, o catalisador recuperado, mesmo misturado à glicerina, foi novamente utilizado na reação seguinte, sem tratamentos específicos.

Mas a reutilização do catalisador no presente trabalho foi baixa, quando comparado aos resultados de Jaiyen *et al.* (2015), que conseguiram reutilizar o catalisador por mais sete ciclos, mantendo o rendimento de ésteres superior a 90%.

Visto que o aparato para o tratamento do biodiesel com a resina de troca iônica não foi o ideal, as perdas em massa nessa etapa do processo foram elevadas, sendo que de algumas reações chegaram a quase 50%, sobrando pouco do produto final, mas com elevado concentração de ésteres, conforme visto na Tabela 8. Em comparação, Veljković *et al.*, (2015) citam uma situação semelhante na qual o pesquisador conseguiu um maior rendimento de biodiesel por lavagem com água (96%) do que utilizando uma resina de troca catiônica (92%), pois uma parte do biodiesel permaneceu na coluna após purificação.

5.3.2. Cálcio e Magnésio Lixiviado

Como citam os pesquisadores, a lixiviação de cálcio e magnésio dos catalisadores a base de CaO é inevitável e, assim como relatado por Sousa (2009) e Granados *et al.* (2009) em pouco tempo de estoque e contato com o ar ambiente, o biodiesel adquire um aspecto gelatinoso. Além disso no Brasil, a Resolução n° 45/2014 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) especifica a concentração máxima de cálcio e magnésio em 5 mg Ca/ kg de biodiesel (ANP, 2014).

Foi então realizado testes preliminares com resina de troca iônica, comumente utilizada em tratamentos de água. Lembrando que a determinação de cálcio lixiviado com EDTA deve ser realizado o mais breve possível, visto que os íons de Ca^{2+} e Mg^{2+} lixiviados reagem com CO_2 do ar ambiente transformando-se em carbonatos, não sendo então mais possível determiná-los por esse método. Os resultados alcançados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração de cálcio e magnésio lixiviado

Reação	Após centrifugação (mg Ca/kg)	Após 1° Resina (mg Ca/kg)	Taxa de Remoção após 1° Resina (%)	Após 2° Resina (mg Ca/kg)	Taxa de Remoção após 2° Resina (%)
2.1	2853,0 ± 26,4	1754,5 ± 34,9	38,5	0,0	100
2.2	697,3 ± 91,9	288,0 ± 13,1	58,7	0,0	100
2.3	675,7 ± 12,8	230,2 ± 12,8	65,9	0,0	100
3.1	884,2 ± 69,9	640,3 ± 22,8	27,6	0,0	100
3.2	438,2 ± 130,1	0,0	100	***	***
3.3	347,7 ± 12,8	0,0	100	***	***

***Não realizado

Observa-se na Tabela 9 que mesmo após centrifugação, há presença de cálcio lixiviado remanescente, mas esse processo auxilia bastante, visto que sem a centrifugação esse valor alcançou aproximadamente 7696,6 mg Ca/kg, em teste realizado anteriormente. Mesmo com a centrifugação, os valores são elevados quando comparados aos encontrados por Colombo *et al.* (2016), que relatam ter conseguido reduzir de 127,94 mg Ca/kg para 51,48 mg Ca/kg, ou aproximadamente 60% da concentração de cálcio utilizando centrífuga em um biodiesel de óleo de soja catalisada por CaO comercial.

No presente trabalho, as concentrações de cálcio nos produtos das reações foram elevadas, especialmente da reação 2.1, que mesmo com a centrifugação chegou a 2853,0 ± 26,4 mg Ca/kg. Nos produtos das reações 2.1, 2.2, 2.3 e 3.1 foram necessários um segundo tratamento com a resina de troca iônica. No produto da reação 3.1, visto que é a reação inicial e devido a maior quantidade de catalisador utilizado, a lixiviação foi maior. Nas reações 2.1, 2.2 e 2.3, apesar da menor quantidade de catalisador utilizado, o tempo da reação foi maior. Esse fato está de

acordo com a afirmação de Sousa (2009), que diz que a lixiviação de cálcio no biodiesel, aumenta com o aumento do tempo de reação, ou seja, com o aumento do tempo de contato entre as substâncias.

Após purificação do biodiesel com a resina de troca iônica, esta quantidade diminui ou mesmo é eliminado em um único tratamento, como observado para os produtos resultantes das reações 3.2 e 3.3. Em todos os produtos, foi possível eliminar completamente o cálcio lixiviado. Esses resultados também foram alcançados por Kouzu e Hidaka (2013), que estudaram quatro diferentes resinas contidas em colunas através da qual o biodiesel contaminado passa, cujo melhor desempenho foi observado com as resinas protonadas de matriz polimérica macrorreticular com remoção de 100% do catalisador de CaO lixiviado.

Ainda na Tabela 9, observa-se nas colunas referentes à taxa de remoção após a 1° e 2° resina, que o percentual de cálcio que a resina consegue remover do biodiesel varia bastante, desde 27,6% até 100% de remoção, não sendo possível avaliar a eficiência de remoção de cálcio pela resina. Isso pode ter ocorrido devido ao uso de resinas novas e regeneradas após simples lavagem da resina com etanol, ocasionando dificuldades na transferência de massa, conforme relatados por Kouzu e Hidaka (2013).

Nas análises do biodiesel realizadas em cromatografia gasosa, foram identificadas quantidades remanescentes de glicerol (Tabela 8). Kouzu e Hidaka (2013) citam que também é possível reduzir a concentração de glicerol livre no biodiesel com o uso de resina de troca iônica. Devido ao estudo sobre a resina de troca iônica não ser o principal objetivo do presente trabalho, limitou-se somente na remoção do cálcio lixiviado e estabilização do produto da reação de transesterificação, não sendo possível avaliar se houve ou não redução do glicerol livre nos produtos das reações e fica como oportunidade de estudo futuro, o aprofundamento sobre o assunto.

Apesar da ocorrência da lixiviação de cálcio e magnésio de catalisadores de dolomita calcinada para o biodiesel, foi possível removê-los através do uso de resina de troca iônica. Nessa pesquisa, não foram realizadas as lavagens do biodiesel com água ou água acidificada e foi possível também regenerar e reutilizar a resina de troca iônica através de lavagem simples com etanol.

5.3.3. Caracterização do Biodiesel

Além da concentração de cálcio e magnésio, que foi avaliada e comentada no item anterior (Item 5.3.2), foram avaliadas outras características de biodiesel com o intuito de verificar se o produto obtido nas reações de transesterificação atendem o especificado pela Resolução n° 45 de 25/08/2014, da ANP (ANP, 2014). As outras características avaliadas foram quanto à concentração em ésteres, quanto a concentração de glicerol livre, o índice de acidez, a massa específica a 20 °C e a umidade. Os resultados encontrados estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10: Características dos produtos das reações

Reação	Concentração em Ésteres* (% em massa)	Glicerol Livre* (%)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Massa Específica à 20°C (kg/m ³)	Umidade (mg/kg)
Limite ANP (2014)	Mínimo 96,5% em massa	0,02% em massa	0,50 mg KOH/g	850 a 900 kg/m ³	200,0 mg/kg
2.1	97,80	0,048	8,60 ± 1,14	881,54 ± 0,04	7,56 ± 0,7
2.2	98,40	0,036	5,44 ± 0,18	889,32 ± 0,01	7,12 ± 0,6
2.3	98,06	0,078	5,50 ± 0,60	908,16 ± 0,51	7,16 ± 0,8
3.1	98,20	0,049	8,82 ± 0,55	880,91 ± 0,03	7,95 ± 1,1
3.2	98,67	0,044	8,10 ± 0,83	886,56 ± 0,03	7,14 ± 0,0
3.3	98,85	0,110	5,75 ± 1,70	904,96 ± 0,15	6,63 ± 1,1

* Apresentados na Tabela 8

Para a concentração em ésteres, a Resolução n° 45/2014 da ANP especifica mínimo de 96,5% em massa (ANP, 2014), portanto, os produtos de todas as reações apresentam esta característica de biodiesel, sendo de aproximadamente 98% de ésteres.

Já para o glicerol livre, a Resolução da ANP especifica uma concentração máxima de 0,02% em massa (ANP, 2014), portanto, todos os produtos das reações apresentaram um valor ainda elevado para essa característica.

A Resolução n° 45/2014 da ANP especifica máximo de 0,50 mg KOH/ g para o índice de acidez (ANP, 2014), portanto todos os produtos das reações apresentaram tal

parâmetro bastante elevados. Esses resultados provavelmente são consequências da utilização da resina de troca iônica, como citam Kouzu e Hidaka (2013), Alba-Rubio *et al.* (2012) e Veljiković *et al.* (2015), essa possibilidade é devido à permutabilidade de íons da resina pelos cátions de Ca^{2+} e Mg^{2+} derivados do catalisador lixiviado.

Nas pesquisas de Kouzu e Hidaka (2013), para a resina com 100% na remoção de cálcio, o índice de acidez do biodiesel foi de 0,2 mg de KOH/g, ou seja, abaixo do limite padrão. Já nos estudos realizados por Alba-Rubio *et al.* (2012), que também realizaram testes com resinas, apesar da redução no teor de cálcio, o índice de acidez do biodiesel foi de 3,8 mg KOH/g. No presente estudo, a acidez de todos os produtos ficaram bem acima do encontrado por Alba-Rubio *et al.* (2012). Portanto, a utilização da resina de troca iônica remove o cálcio lixiviado, mas ocasiona outro problema, o aumento da acidez do produto.

A massa específica a 20 °C deve estar entre 850 e 900 kg/m^3 , conforme a Resolução nº 45 da ANP (ANP, 2014), portanto somente os produtos das reações 2.3 e 3.3, de segunda reutilização de catalisadores apresentaram-se um pouco acima da especificação, com 908,16 kg/m^3 e 904,96 kg/m^3 , respectivamente.

Já para a umidade ou concentração de água, a Resolução nº 45 da ANP especifica uma quantidade máxima de 200,0 mg/ kg (ANP, 2014), portanto, todos os produtos apresentam-se adequados, visto que não foi utilizado água em nenhuma etapa do processo de produção, tratamento e purificação do biodiesel.

Visto que os produtos das reações não atendem algumas das características especificadas pela ANP, não podem ser denominadas como biodiesel. Mas as reações de transesterificação de óleo de sementes de algodão com metanol e catalisada por dolomita calcinada apresentam grande potencial, visto que foi alcançado elevadas concentrações de ésteres metílicos em sua composição.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o principal objetivo foi alcançado, visto que se obteve elevadas concentrações de ésteres metílicos através da reação de transesterificação de óleo de sementes de algodão, metanol e utilizando a dolomita calcinada como catalisador heterogêneo.

Os testes de calcinação indicaram que a temperatura ideal de calcinação da dolomita originária da região de Cachoeiro de Itapemirim – ES é de 900 °C por 2 horas. Pelas análises químicas, indicadores de Hammett, de DRX, TGA/DTG e MEV foi observado que essa dolomita após calcinação apresenta características importantes para a realização de catálise para produção de biodiesel. A grande concentração de óxidos de cálcio e de magnésio gerados garantem os sítios ativos básicos que são os responsáveis pela catálise, aliados a elevada porosidade, micropartículas e microfissuras, que aumentam a área superficial de contato e facilitam a catálise da reação de transesterificação.

As reações de transesterificação com o óleo de sementes de algodão e metanol na razão molar de 1:6, com temperaturas brandas de 60 °C e catalisadas por dolomita calcinada apontaram que é possível produzir elevadas concentrações de ésteres metílicos, de aproximadamente 98% de FAME. Em condições de reações, utilizando uma quantidade de catalisador de 2% em peso do óleo com tempo de 2:45 horas ou utilizando uma quantidade maior de catalisador, de 3% em peso, com um tempo de reação menor de 1 hora, demonstrando que quantidade de catalisador e tempo de reação estão relacionadas devido à disponibilidade de sítios ativos para a catálise da reação.

Para as duas proposições desse trabalho, de reações utilizando quantidades de 2% ou de 3% em peso de catalisador, foi possível também reutilizar o catalisador por mais dois ciclos, mas com alguma perda da atividade catalítica.

Através da cromatografia gasosa, foi possível determinar a concentração de aproximadamente 98% em ésteres nos produtos das reações de transesterificação propostas. Também foi possível identificar os principais ésteres formados a partir do óleo de sementes de algodão e metanol, sendo que os ésteres mais expressivos foram o linoleato de metila, que apresentou concentração entre 57,14% a 60,0% e o palmitato de metila, com concentração entre 20,85% a 22,07%.

Apesar da ocorrência de lixiviação do cálcio para o produto, esse elemento pode ser removido com a utilização de resina de troca iônica. Foi possível reutilizá-la com simples lavagem com etanol e não foi utilizado água na purificação do produto ou outra etapa do processo de produção, reduzindo a quantidade de efluentes gerados.

Os resultados desse trabalho mostraram-se bastante promissores, visto que são positivos para o desenvolvimento de um produto, que pode substituir um combustível de origem fóssil, por um ecologicamente mais sustentável, utilizando o óleo de semente de algodão, que é um subproduto da fibra de algodão e dolomita como catalisador heterogêneo, que é um material abundante, principalmente na região de contexto, de baixo custo e não tóxico à natureza.

7. SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros, visando complementação e aperfeiçoamento, considerando as observações, as dificuldades e oportunidades encontradas durante a pesquisa.

- ✓ Aprofundamento nos estudos sobre as principais fases ativas de cálcio formadas na reação de transesterificação, como o metóxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), digliceróxido de cálcio ($\text{Ca}[\text{O}(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5]$), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})$) e glicerolato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$) e suas diferentes formas de contribuições no processo catalítico;
- ✓ Aprofundamento nos estudos sobre utilização e reutilização de resinas de troca iônica e outros métodos para remoção do cálcio e magnésio do biodiesel obtido com utilização de dolomita calcinada como catalisador;
- ✓ Utilização de um aparato mais adequado para o tratamento com resinas de troca iônica, visto que a perda em massa de produto nesta etapa do processo foi elevada;
- ✓ Estudos para eliminação da elevada acidez do biodiesel ocasionada pela utilização de resina de troca iônica;
- ✓ Estudos com utilização de etanol na reação de transesterificação com dolomita calcinada como catalisador para obtenção de biodiesel, visto que a utilização deste álcool é mais vantajosa ecológica e economicamente no Brasil;
- ✓ Utilização de dolomitas dopadas e/ou suportadas com outros materiais, para utilização como catalisador na produção de biodiesel, visando melhor desempenho, melhor recuperação para reutilização e melhoria da cinética das reações.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND; Manual Técnico – Procedimentos para Análises Químicas de Cimentos e suas Matérias-Primas; ABCP; São Paulo – SP; 2003

ALBA-RUBIO, A. C.; CASTILLO, M. L.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; MARISCAL, R.; CAVALCANTE JR., C. L.; GRANADOS, M. L.; A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst; Fuel; Volume 95; páginas 464 – 470; 2012

ALMERINDO, G.I.; Preparação e Caracterização de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel Etílico; Centro de Ciências Físicas e Matemáticas; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis – SC; 2010

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS; Boletim Mensal do Biodiesel – Janeiro de 2017; ANP; 2017

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS; Resolução nº 45 de 26/08/2014; Publicado no D.O.U em 26 ago 2014; 2014

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Resolução nº 482, de 23/09/1999; Publicado no D.O.U.em 13 de outubro de 1999;Revogada pela Resolução – RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005; 2005

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA; Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005; Publicado no D.O.U.em 23 de setembro de 2005; 2005

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M.; A review on recente advancement in catalytic materials for biodiesel production; Renewable and Sustainable Energy Reviews; Volume 50; páginas 696 – 718; 2015

BELTRÃO, N.E.M.; OLIVEIRA, M.I.P.; Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para a Produção de Biodiesel; Documento 201; EMBRAPA Algodão; Campina Grande – PB; 2008

BERNARDO, J.R.M.; Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel; Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – ISEL; Departamento de Engenharia Química; Maio/2010

BRASIL; Lei nº 11.097 de janeiro de 2005; Diário Oficial da República Federativa do Brasil; Brasília – DF; 2005

BRASIL; Lei nº 13.033 de setembro de 2014; Diário Oficial da República Federativa do Brasil; Brasília – DF; 2014

BRASIL; Lei nº 13.263 de março de 2016; Diário Oficial da República Federativa do Brasil; Brasília – DF; 2016

COLOMBO, K.; ENDER, L.; BARROS, A. A. C.; The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction; Egyptian Journal of Petroleum; 2016

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L.P.; Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel); Química Nova; Volume 34; Nº 3; páginas 477 – 486; 2011

CORREIA, L.M.; CAMPELO, N.S.; NOVAES, D.S.; CAVALVANTE, C.L.JR.; CECILIA, J.A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; VIEIRA, R.S.; Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production; Chemical Engineering Journal; Volume 269; páginas 35–43; 2015

DIAS, A.P.S.; BERNARDO, J.; FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts - The relevance of the catalyst granulometry; Fuel Processing Technology; Volume 102; páginas 146–155; 2012

DIAS, A. P. S.; PUNA, J.; GOMES, J.; CORREIA, M. J. N.; BORDADO, J.; Biodiesel production over lime. Catalytic contributions of bulk phases and surface Ca species formed during reaction; Renewable Energy; Volume 99; páginas 622 – 630; 2016

EPE – Empresa de Pesquisa Energética; Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis – Ano 2015; EPE; Ministério de Minas e Energia; Rio de Janeiro – RJ; 2016

EVANGELISTA, H.J.; VIANA, D.J.; Mármoreos da Região de Itaoca (ES) e Escarnitos no Contato com Diques Máficos e Félsicos: Mineralogia e Petrogênese; Genomos; Volume 8; Número 2; páginas 61 – 67, 2000

FERRERO, G. O.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M.; Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst; *Fuel Processing Technology*; Volume 121; páginas 114–118; 2014

FÖLDVÁRI, M.; Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice; *Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary*; Volume 213; Budapest; 2011

FONTES, M.M.; Otimização da Síntese de Biodiesel a partir do Óleo das Sementes de Algodoeiro; Universidade Estadual da Paraíba - UEPB; Campina Grande – PB; 2012

GALVÃO, L.P.F.C.; Síntese e Caracterização de Óxidos de Zinco e de Magnésio suportados em A1SBA-15 para a Produção de Biodiesel; Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN; 2012

GERVAJIO, G. C.; Fatty Acids and Derivatives from Coconut Oil; In: “Bailey's Industrial Oil and Fat Products”; Fereidoon Shahini; 6 Volume Set, Sexta Edição; 2005

GRANADOS, M.L.; POVES, M.D.Z.; ALONSO, D.M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F.C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA, J.; FIERRO, J.L.G.; Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide; *Applied Catalysis B: Environmental*; Volume 73; páginas 317–326; 2007

GRANADOS, M.L.; ALONSO, D.M.; ALBA-RUBIO, A.C.; MARISCAL, R.; OJEDA, M.; BRETTESS, P.; Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition; *Energy e Fuels*; Volume 23; páginas 2259 – 2263; 2009

GRANADOS, M.L.; ALONSO, D.M.; SÁDABA, I.; MARISCAL, R.; OCÓN, P.; Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO; *Applied Catalysis B: Environmental*; Volume 89; páginas 265 – 272; 2009b

ILGEN, O.; Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil; *Fuel Processing Technology*; Volume 92; páginas 452–455; 2011

INSTITUTO ADOLFO LUTZ; Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz; v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, IV edição; 1ª edição digital; São Paulo, 2008

JAGGERNAUTH-ALI, P.; JOHN, E.; BRIDGEMOHAN, P.; The application of calcined marlstones as a catalyst in biodiesel production from high free fatty acid coconut oil; Fuel; Volume 158; páginas 372 – 378; 2015

JAIYEN, S.; NAREE, T.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel; Renewable Energy; Volume 74; páginas 433 – 440; 2015

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K.; Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production; Bioresource Technology; Volume 100; páginas 696 – 700; 2009

KOUZU, M.; KAZUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production; Fuel; Volume 87; páginas 2798 – 2806; 2008

KOUZU, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J.; TSUNOMORI, M.; Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing metanol; Applied Catalysis A: General; Volume 355; páginas 94 – 99; 2009

KOUZU, M.; HIDAKA, J.; Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review; Fuel; Volume 93; páginas 1–12; 2012

KOUZU, M.; HIDAKA, J.; Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin; Fuel; Volume 105; páginas 318–324; 2013

KUCEK, K. T.; Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em meio Alcalino; Setor de Ciências Exatas; Universidade Federal do Paraná; Curitiba – PR; 2004

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos; Química Nova; Volume 32; Número 6; páginas 1596 – 1608; 2009

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Anuário Estatístico da Agroenergia 2014; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Produção e Agroenergia; Brasília – DF; 2015

MARINKOVIĆ, D. M.; STANKOVIĆ, M. V.; VELIČKOVIĆ, A. V.; AVRAMOVIĆ, J. M.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. O.; VELJKOVIĆ, V. B.; JOVANOVIĆ, D.

M.; Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; Volume 56; páginas 1387 – 1408; 2016

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; NUNTHASANTI, P.; TANACHAI, S.; BUNYAKIAT, K.; Biodiesel production through transesterification over natural calciums; *Fuel Processing Technology*; Volume 91; páginas 1409–1415; 2010

NIU, S.; HUO, M.; LU, C.; LIU, M.; LI, H.; An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters; *Bioresource Technology*; Volume 158; páginas 74 – 80, 2014

NUR, Z.A.S.; TAUFIQ-YAP, Y.H.; NIZAH, M.F.R.; TEO, S.H.; SYAZWANI, O.N.; ISLAM, A.; Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites; *Energy Conversion and Management*; Volume 78; páginas 738 – 744; 2014

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O.; Obtenção do Biodiesel através da Transesterificação do Óleo de *Moringa Oleífera Lam*; *HOLOS*; Ano 28; Volume 1; 2012

PARDO, V. L; Desenvolvimento e validação de método para determinação do perfil graxo do biodiesel de Tungue e Blendas com soja empregando GC-MS; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Química e Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental; 2010

PEREIRA, A. F.; Estudo da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel; Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos; Universidade Federal de Viçosa; 2011

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L.M.; Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts; *Chemical Engineering Research and Design*; Volume 92; páginas 1519 – 1530; 2014

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M.; Calcário e Dolomito; Capítulo 16; In: “Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações”; CETEM – MCT; 2ª edição; Rio de Janeiro – RJ; 2008

SANTOS, A.S.P.; Metanólise de Óleo de Soja em Biodiesel através de um Reactor de Membrana; Universidade Nova de Lisboa - UNL; Faculdade de Ciências e Tecnologia - FCT; Lisboa; Setembro – 2014

SANTOS, R.C.R.; VIEIRA, R.B.; VALENTINI, A.; Optimization Study in Biodiesel Production via Response Surface Methodology Using Dolomite as a Heterogeneous Catalyst; Journal of Catalysts; Volume 2014, Article ID 213607; 2014

SARDOU FILHO, R.; MATOS, G.M.M.; MENDES, V.A.; IZA, E.R.H.F.; Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo; CPRM – Serviços Geológicos do Brasil; Brasília; 2013

SASAKI, K.; QIU, X.; HOSOMOMI, Y.; MORIYAMA, S.; HIRAJIMA, T.; Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products; Microporous and Mesoporous Materials; Volume 171; páginas 1–8; 2013

SCHULER, A. R. P.; Processo de Transesterificação Metálica Alcalina de Óleos Vegetais e Gorduras Animais e Caracterização Quantitativa de Biodieseis; Centro de Tecnologia e Geociências; Universidade Federal de Pernambuco; Recife – PE; 2010

SILVA FILHO, J. B.; Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais; Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR; Manaus – AM; 2010

SILVA, L.C.A.; Argilas Modificadas para uso como Catalisadores Heterogêneos em Reação de Transesterificação: Efeito da Composição Química das Argilas; Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE; Toledo – PR; 2013

SOARES, A.B.; Síntese, Caracterização e Avaliação de Biodiesel de Catalisadores de CaO e SnO₂ Suportados em Cinzas de Casca de Arroz; Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF; Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Químicas; Campos dos Goytacazes – RJ; Dezembro – 2009

SOUSA, S.M.S.; Produção de Biodiesel via Catálise Heterogênea Básica; Instituto Politécnico do Porto; Instituto Superior de Engenharia do Porto; Porto – Portugal; 2009

SOUZA, F.; BRAGANÇA, S.R.; Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante; Cerâmica; Volume 59, páginas 331 – 337; 2013

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel; CNPq; Brasília – DF; 2015

VELJKOVIĆ, V.B.; BANKOVIĆ-ILIĆ, I.B.; STAMENKOVIĆ, O.S.; Purification of crude biodiesel obtained by heterogeneously-catalyzed transesterification; Renewable and Sustainable Energy Reviews; Volume 49; páginas 500 – 516; 2015

WANG, R.; SUN, L.; XIE, X.; MA, L.; LIU, Z.; LIU, X.; JI, N.; XIE, G.; Biodiesel production from *Stauntonia chinensis* seed oil (waste from food processing): Heterogeneous catalysis by modified calcite, biodiesel purification, and fuel properties; Industrial Crops and Products; Volume 62; páginas 8 – 13; 2014

WBA - World Bioenergy Association; WBA Global Bioenergy Statistics 2015; 2015

WILSON, K.; HARDACRE, C.; LEE, A.F.; MONTERO, J.M.; SHELLARD, L.; The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis; Green Chemistry; Volume 10, páginas 654 – 659; 2008

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; Hydration–dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect; Applied Catalysis A: General; Volume 395; páginas 87 – 94; 2011

ZEZZA, T.R.C.; Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de cálcio e magnésio em biodiesel; Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP; Instituto de Química; Araraquara; 2011

ZIMMERMANN, L.M.; Síntese e Caracterização de Misturas de Óxidos Al₂O₃-MgO para Aplicação em Catálise na Degradação de Ésteres de Fosfato; Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis – SC; 2013