



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**FERNANDO JOSÉ SOARES BARROS**

**AVALIAÇÃO DA DOLOMITA E DA CASCA DE OVO COMO  
CATALISADORES NA OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL**

**FORTALEZA**

**2015**

FERNANDO JOSÉ SOARES BARROS

AVALIAÇÃO DA DOLOMITA E DA CASCA DE OVO COMO CATALISADORES  
NA OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- B277a Barros, Fernando José Soares.  
Avaliação da dolomita e da casca de ovo como catalisadores na oligomerização do glicerol / Fernando José Soares Barros. – 2015.  
93 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.  
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.  
Orientação: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.  
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Engenharia Química. 2. Catálise heterogênea. 3. Glicerol - Produção. I. Título.

FERNANDO JOSÉ SOARES BARROS

AVALIAÇÃO DA DOLOMITA E DA CASCA DE OVO COMO CATALISADORES  
NA OLIGOMERIZAÇÃO DO GLICEROL

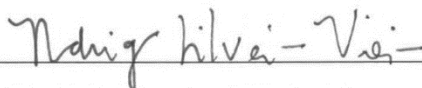
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Aprovada em: 27/02/2015

BANCA EXAMINADORA



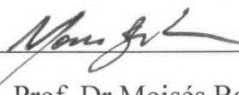
Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as bênçãos e mais do que nunca por fortalecer meu espírito a cada adversidade superada durante esta jornada.

A São Jorge guerreiro pela proteção: Salve Jorge!

A meus pais Marlene da Silva Soares Nascimento e José Barros Neto pelo amor e por terem me ensinado o valor do trabalho árduo, da perseverança e do conhecimento, sem os quais jamais teria alcançado meus objetivos.

A minha tia Maria Gomes da Silva, pelo carinho e pelo exemplo de superação que a sua vida é.

A minha irmã Val Barros, e a meu primo Deilson Gomes, meus amigos de todas as horas.

A Camila Trigueiro, Larissa Viana, Soraya Rodrigues, Wanna Guedes, Fabiana de Cássia, Paula Beatrice, Dayara Moreira, Denyse Gaspar, Heriverto Nunes, Janailton Santos, Dácia Abreu, Madson Santos, Lice Rabelo e Mara Braga pela amizade sincera e o contínuo apoio dado, mesmo à distância.

A Isaque Felix, pela amizade e acolhida no início do mestrado.

A Djany Souza, Edilberto Cordeiro, Fabio Marcel e Luan Ícaro pela convivência e por além da moradia terem compartilhado alegrias e ajudado nas dificuldades durante este período.

Aos meus orientadores, professores Rodrigo Vieira e Murilo Luna pela confiança e ensinamentos durante a confecção deste trabalho.

A professora Alcinéia pelas diversas sugestões que enriqueceram este trabalho.

A Jane, Fabio Marques, Rosy Arcaño, Victor Moura e Igor pelo companheirismo e apoio na realização dos experimentos.

A Funcap e a Capes pelas bolsas concedidas durante o mestrado.

*Jorge sentou praça na cavalaria  
E eu estou feliz porque eu também sou da  
sua companhia.*

*Domínio Público*

## RESUMO

O glicerol, subproduto do processo de obtenção do biodiesel, encontra-se em evidência dada sua alta disponibilidade no mercado e por possuir alta funcionalidade química, apresentando-se como possível precursor de uma série de compostos de valor agregado, por exemplo, seus oligômeros (di e triglicerol). As características dos catalisadores heterogêneos favorecem a transformação dos processos de valorização do glicerol em rotas ainda mais sustentáveis. Neste contexto, este trabalho propõe-se a avaliar o uso da dolomita e da casca de ovo como catalisadores básicos heterogêneos na oligomerização do glicerol na ausência de solvente. Os materiais foram testados como catalisadores nas formas natural e calcinada. O processo térmico modificou a estrutura e a morfologia dos materiais bem como suas propriedades texturais. A calcinação foi efetiva no aumento da atividade catalítica dos mesmos. A dolomita calcinada mostrou melhor desempenho catalítico permitindo a obtenção de conversão do glicerol em torno de 97 % com seletividade ao diglicerol de cerca de 6,7 %, em reações com 2 % de catalisador, 220 °C, fluxo de nitrogênio e 24 horas de duração. Quanto à casca de ovo as melhores condições foram: carga de catalisador de 1 %, 220 °C e 24 horas, obtendo-se uma conversão de aproximadamente 75 % e seletividade de 10,9 %. Em ambos casos, houve a formação de um produto de elevada massa molecular e comportamento reológico não-newtoniano e pseudoplástico. Os testes de reuso da dolomita apontaram para a dissolução da mesma no produto reacional, com conseqüente aparecimento de teores de Ca e Mg nas amostras, detectados por ICP. Houve significativa alteração da conversão e da seletividade ao diglicerol com 2 ciclos de reuso. As condições reacionais encontradas são menos severas que as reportadas na literatura com o uso de catalisadores sintéticos, o que somado ao baixo custo do material tornam promissora sua aplicação no processo de oligomerização do glicerol.

**Palavras-chave:** Glicerol, oligomerização, catálise heterogênea, dolomita, casca de ovo

## ABSTRACT

Glycerol is a by-product of the biodiesel obtaining process and is highlighted due to its availability in the market and its high chemical functionality, presenting itself as a possible forerunner of a number of value-added compounds, e.g., their oligomers (di- and triglycerol). The characteristics of heterogeneous catalysts favor the transformation of glycerol valorization processes in even more sustainable routes. In this context, this paper proposes to evaluate the use of dolomite and eggshell as heterogeneous catalysts in the solventless oligomerization of glycerol. The materials were tested as catalysts in natural and calcined forms. The thermal process has modified the structure and morphology of the materials and their textural properties. Calcination was effective in increasing their catalytic activity. The calcined dolomite showed better catalytic performance, being capable of producing glycerol conversion around 97% with selectivity to diglycerol about 6,7% by reactions with a catalyst/glycerol mass ratio of 0,02; at 220 ° C, nitrogen flow and 24 hours. Using eggshells the best conditions were catalyst/glycerol mass ratio of 0,01 at 220 ° C and 24 hours, obtaining a conversion of approximately 75% and selectivity of 10,9 %. In both cases, there was formation of a high molecular weight product with non-newtonian and pseudoplastic fluid rheological behavior. Dolomite reusing tests pointed to its dissolution in the reaction product with consequent appearance of Ca and Mg in the samples, detected by ICP. There was a significant change in conversion and selectivity to diglycerol with two reuse cycles. The reaction conditions found are less severe than those reported in the literature with the use of synthetic catalysts, which added to the low cost of the material make its utilization promising in the glycerol oligomerization process.

**Keywords:** Glycerol, oligomerization, heterogeneous catalysis, dolomite, eggshell



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno.....	20
Figura 2 - Preços da glicerina refinada 99,5% (USP) ao longo do tempo.....	23
Figura 3 - Volatilidade dos preços do glicerol nos mercados globais.....	24
Figura 4 - Estimativa de produção de glicerina bruta em diferentes países .....	25
Figura 5- Principais setores industriais de utilização da glicerina.....	27
Figura 6 - Produtos químicos a base de glicerol.....	29
Figura 7 - Produtos de oxidação do glicerol.....	30
Figura 8 - Possível mecanismo reacional para a hidrogenólise do glicerol.....	31
Figura 9 - Hidrogenólise do glicerol a propeno.....	32
Figura 10 - Desidratação do glicerol a acroleína.....	32
Figura 11- Produção de gás de síntese a partir do glicerol.....	33
Figura 12 - Eterificação do glicerol com isobuteno .....	34
Figura 13 - Formação de dímeros e trímeros do glicerol .....	35
Figura 14 - Formação de monoéster de diglicerol.....	37
Figura 15 - Distribuição setorial da quantidade consumida de dolomita e magnesita ...	40
Figura 16- Unidade reacional para a oligomerização do glicerol.....	46
Figura 17 - Difratogramas de raios X: casca de ovo A) natural B) calcinada.....	54
Figura 18 - Difratogramas de raios X: dolomita A) natural B) calcinada.....	55
Figura 19 - Espectros de infravermelho das cascas de ovo A) natural B) calcinada.....	56
Figura 20 - Espectros de Infravermelho A) dolomita natural B) dolomita calcinada ....	57
Figura 21 - Distribuição de tamanho de partícula da casca de ovo nas formas natural e calcinada.....	59
Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula da dolomita nas formas natural e calcinada.....	60
Figura 23 - Microscopias casca de ovo natural A) Com ampliação de 497x B) com ampliação de 1500x.....	61
Figura 24 - Microscopias casca de ovo calcinada A) Com ampliação de 500x B) com ampliação de 1500x.....	61
Figura 25 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e C na casca de ovo natural .....	62
Figura 26 - Espectro de EDX da casca de ovo natural .....	62

Figura 27 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e C na casca de ovo calcinada .....	63
Figura 28 - Espectro de EDX da casca de ovo calcinada .....	63
Figura 29 - Microscopias Dolomita Natural A) Com ampliação de 1995x B) com ampliação de 5000x.....	65
Figura 30 - Microscopias Dolomita Calcinada C) Com ampliação de 1464x D) Com ampliação de 5010x.....	65
Figura 31 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e C na dolomita natural.....	66
Figura 32 - Espectro de EDX da dolomita natural .....	66
Figura 33 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si e Ca na dolomita calcinada.....	67
Figura 34 - Espectro de EDX da dolomita calcinada .....	67
Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção da casca de ovo nas formas natural e calcinada.....	68
Figura 36 - Isotermas de adsorção e dessorção da dolomita nas formas natural e calcinada .....	70
Figura 37 - TPD de CO <sub>2</sub> para a casca de ovo e a dolomita calcinadas.....	70
Figura 38 - Cromatograma do produto A3 .....	73
Figura 39 - Espectro de infravermelho do glicerol puro e dos produtos C3 e C6 B) Ampliação do espectro entre 2400 e 800 cm <sup>-1</sup> .....	80
Figura 40 - Viscosidade versus taxa de cisalhamento para os produtos A) C3 B) C6 ...	81
Figura 41 - Estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas) .....	82
Figura 42 - Evolução da massa molar do produto com o tempo reacional no estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas).....	83
Figura 43 - Evolução do rendimento em diglicerol em função do tempo de reação no estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas).....	84
Figura 44 - Conversão, seletividade e rendimentos para os testes de reuso da dolomita	87

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Graus básicos de glicerol purificado comercialmente disponíveis .....	21
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol .....	22
Tabela 3 - Propriedades físicas dos oligômeros do glicerol .....	36
Tabela 4 - Produção mundial de ovos (em milhões de unidades) .....	41
Tabela 5 – Condições de avaliação da presença e do tipo do catalisador na reação de oligomerização do glicerol .....	47
Tabela 6 – Condições empregadas para avaliação do efeito da temperatura na reação de oligomerização do glicerol .....	47
Tabela 7 - Condições empregadas para avaliação do efeito da quantidade do catalisador na reação de oligomerização do glicerol .....	48
Tabela 8 - Parâmetros instrumentais para a determinação de Ca e Mg por ICP-OES ...	51
Tabela 9 - Resultados de FRX das cascas de ovo .....	53
Tabela 10 - Resultados de FRX da dolomita .....	53
Tabela 11 - Análise de tamanho de partícula da casca de ovo nas formas natural e calcinada.....	58
Tabela 12- Análise de tamanho de partícula da dolomita nas formas natural e calcinada .....	59
Tabela 13 - Propriedades texturais da casca de ovo nas formas natural e calcinada.....	68
Tabela 14 - Propriedades texturais da dolomita nas formas natural e calcinada .....	69
Tabela 15 - Massas molares determinadas por GFC para o glicerol e os produtos de A1 a A4 da avaliação da presença e do tipo do catalisador .....	72
Tabela 16 - Conversão do glicerol nos produtos de A1 a A4 da avaliação da presença e do tipo do catalisador .....	74
Tabela 17 - Massas molares determinadas por GFC para os produtos de B1 a B6 da avaliação da temperatura da reação.....	75
Tabela 18 - Conversão do glicerol nos produtos de B1 a B6 da avaliação da temperatura da reação.....	76
Tabela 19 - Massas molares determinadas por GFC para os produtos de C1 a C6 da avaliação do efeito da quantidade de catalisador a 220°C .....	77
Tabela 20 - Conversão do glicerol nos produtos de C1 a C6 da avaliação do efeito da quantidade de catalisador a 220°C.....	78

Tabela 21 - Viscosidade Dinâmica do glicerol e dos produtos C3 e C6 .....	81
Tabela 22 - Concentrações de Ca e Mg, em mg/L, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES para os produtos C2, C3 e C6.....	84
Tabela 23 - Concentrações de Ca e Mg, em mg/L, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES para C6 e os produtos do teste de reuso. ....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer, Emmet e Teller

BJH - Barrett-Joyner-Halenda

DRX - Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

FCC - Food Chemicals Codex

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR - Espectroscopia no IV com Transformada de Fourier

GC-FID - Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama

GFC – Cromatografia de Filtração em Gel

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMw – Massa Molar Média

RPM – Rotações por minuto

TPD-CO<sub>2</sub> – Dessorção Termoprogramada de CO<sub>2</sub>

UFC – Universidade Federal do Ceará

USP - Farmacopéia dos Estados Unidos

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Objetivos .....</b>	<b>19</b>
<b>2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Glicerol.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Propriedades do glicerol.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Mercado do glicerol .....</b>	<b>22</b>
<i>2.3.1 Produção de glicerol no brasil.....</i>	<i>25</i>
<b>2.4 Usos convencionais do glicerol.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5 Alternativas para o uso da glicerina não refinada.....</b>	<b>28</b>
<b>2.6 Reações do glicerol.....</b>	<b>28</b>
<i>2.6.1 Oxidação catalítica .....</i>	<i>29</i>
<i>2.6.2 Hidrogenólise.....</i>	<i>31</i>
<i>2.6.3 Desidratação .....</i>	<i>32</i>
<i>2.6.4 Pirólise e gaseificação .....</i>	<i>32</i>
<i>2.6.5 Eterificação.....</i>	<i>33</i>
<b>2.6 Oligômeros do glicerol.....</b>	<b>34</b>
<i>2.6.1 Propriedades dos oligômeros do glicerol.....</i>	<i>35</i>
<i>2.6.2 Usos e aplicações.....</i>	<i>36</i>
<i>2.6.3 Desenvolvimentos recentes em oligomerização do glicerol catalisada.....</i>	<i>37</i>
<b>2.7 Catalisadores heterogêneos .....</b>	<b>39</b>
<b>2.8 Dolomita.....</b>	<b>39</b>
<b>2.9 Casca de ovo .....</b>	<b>41</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
<b>3.1 Obtenção dos catalisadores .....</b>	<b>43</b>
<i>3.1.1 Preparo e ativação dos catalisadores.....</i>	<i>43</i>
<b>3.2 Caracterizações dos catalisadores .....</b>	<b>43</b>

3.2.1	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> .....	43
3.2.2	<i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	43
3.2.3	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i> .....	44
3.2.4	<i>Análise de tamanho de partícula</i> .....	44
3.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)</i> .....	44
3.2.6	<i>Caracterização textural</i> .....	45
3.2.7	<i>Dessorção termoprogramada de CO<sub>2</sub></i> .....	45
<b>3.3</b>	<b>Procedimento reacional</b> .....	<b>45</b>
3.3.1	<i>Avaliação dos parâmetros reacionais</i> .....	46
3.3.1.1	<i>Efeito da presença de catalisador e do tratamento térmico sobre a atividade catalítica</i> .....	46
3.3.1.2	<i>Avaliação da temperatura da reação</i> .....	47
3.3.1.3	<i>Avaliação da quantidade de catalisador</i> .....	47
3.3.2	<i>Estudo cinético</i> .....	48
3.3.3	<i>Reuso e estabilidade</i> .....	48
<b>3.4</b>	<b>Caracterização dos produtos</b> .....	<b>48</b>
3.4.1	<i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)</i> .....	49
3.4.2	<i>Cromatografia de filtração em gel (GFC)</i> .....	49
3.4.3	<i>Cromatografia gasosa (GC-FID)</i> .....	49
3.4.4	<i>Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)</i> .....	51
3.4.5	<i>Reologia</i> .....	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSAO</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	<b>53</b>
4.1.2	<i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> .....	53

4.1.2.1 Casca de ovo.....	53
4.1.2.2 Dolomita.....	53
4.1.2 Difração de raios X (DRX).....	54
4.1.2.1 DRX das cascas de ovo.....	54
4.1.2.2 DRX da dolomita.....	55
4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
4.1.3.1 FTIR das cascas de ovo.....	56
4.1.3.2 FTIR da Dolomita.....	57
4.1.4 Análise de tamanho de partícula.....	58
4.1.4.1 Cascas de ovo.....	58
4.1.4.2 Dolomita.....	59
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	60
4.1.5.1 MEV e EDX da casca de ovo.....	60
4.1.5.2 MEV e EDX da dolomita.....	64
4.1.6 Propriedades texturais.....	68
4.1.6.1 Casca de ovo.....	68
4.1.6.2 Dolomita.....	69
4.1.7 Dessorção Termoprogramada de CO <sub>2</sub> .....	70
<b>4.2 TESTES CATALÍTICOS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS.....</b>	<b>71</b>
4.2.1 Efeito da presença de catalisador e do tratamento térmico sobre a atividade catalítica.....	71
4.2.1.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC).....	71
4.2.1.2 Cromatografia gasosa (GC-FID).....	72



4.2.2 Avaliação da temperatura da reação.....	75
4.2.2.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC) .....	75
4.2.2.2 Cromatografia gasosa (GC-FID).....	76
4.2.3 Avaliação da quantidade de catalisador.....	77
4.2.3.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC) .....	77
4.2.3.2 Cromatografia Gasosa (GC-FID).....	78
4.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	79
4.2.3.4 Viscosidade dinâmica.....	80
4.2.4 Estudo Cinético .....	82
4.2.5 Reuso e Estabilidade .....	84
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>88</b>
<b>6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No contexto do mercado de biodiesel, o glicerol (1,2,3-propanotriol) desempenha um papel muito importante, uma vez que cerca de um quilograma deste produto é obtido para cada dez quilos de biodiesel produzido. Glicerol também é obtido durante outros processos que usam biomassa como matéria-prima para produtos de valor agregado, como no caso da hidrogenólise de açúcares para obtenção de propileno glicol (GUERRERO-PEREZ *et al.*, 2009). Hoje no Brasil a produção de glicerol já alcança aproximadamente 250 mil ton/ano. Excedendo em muito a demanda e a capacidade de absorção dos mercados atuais, principalmente baseadas no consumo de glicerol para cosméticos e produtos alimentícios (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

Fatores como baixo preço, disponibilidade e seus grupos funcionais, tornam o glicerol atrativo como insumo para muitos processos industriais. Com a crescente expansão da biomassa como matéria-prima em geral, e da produção de biodiesel, em particular, é esperado que o glicerol se torne uma grande plataforma química para futuras biorrefinarias (GUERRERO-PEREZ *et al.*, 2009).

Poligliceróis com baixo grau de condensação (di- e / ou triglicerol) são produtos de interesse, a serem utilizados como material de partida para uma gama de produtos, de emulsificantes na indústria de alimentos e de cosméticos a materiais poliméricos, atrativos por apresentarem boa biodegradabilidade, elevada estabilidade térmica e transparência (RICHTER *et al.*, 2008; UMPIERRE ; MACHADO, 2013).

De acordo com Richter *et al.* (2008) há um mercado para os digliceróis, e o desafio consiste em encontrar uma conversão seletiva do glicerol, evitando a formação de acroleína bem como de compostos cíclicos e oligômeros superiores do glicerol. Comercialmente, a síntese de diglicerol é realizada por hidrólise básica de epiclordinina com solução de NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A conversão em batelada requer destilação fracionada para separar glicerol, diglicerol e oligômeros superiores. Além do mais a epiclordinina tem efeitos carcinogênicos.

Segundo Umpierre e Machado (2013), normalmente utiliza-se catálise homogênea básica para obtenção de éteres de glicerol. A busca por catalisadores heterogêneos com alta atividade e seletividade aos oligômeros representa um dos principais desafios para este processo.

Dentre os materiais com potencial uso como catalisadores heterogêneos básicos encontra-se a dolomita, um carbonato mineral abundante no Brasil, e a casca de ovo, um

resíduo sólido amplamente produzido na indústria alimentícia. Ambos apresentam alta disponibilidade, baixo custo e elevada basicidade, despertando assim o interesse na investigação de seu desempenho na oligomerização do glicerol.

### **1.1 Objetivos**

Assim sendo, o objetivo geral desta dissertação de mestrado é avaliar a utilização da dolomita e da casca de ovo como catalisadores heterogêneos na eterificação do glicerol.

Os objetivos específicos desta dissertação são:

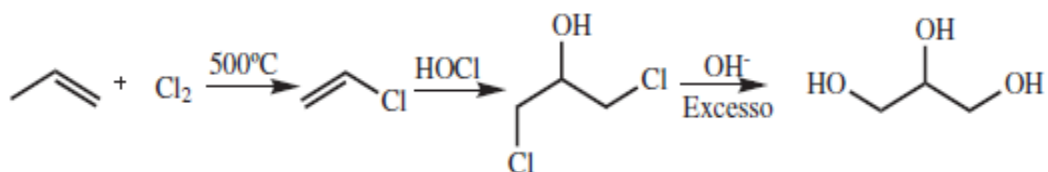
- Obter catalisadores heterogêneos básicos a partir da dolomita e da casca de ovo;
- Caracterizar as propriedades estruturais e texturais dos catalisadores utilizados;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores na eterificação do glicerol;
- Estudar a influência dos parâmetros reacionais temperatura, tempo e quantidade de catalisador;
- Caracterizar os compostos obtidos por espectroscopia no infravermelho e técnicas cromatográficas;
- Avaliar as propriedades reológicas dos produtos obtidos;
- Avaliar a estabilidade do catalisador de melhor desempenho através de ciclos sucessivos de reação.

## 2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Glicerol

O glicerol foi primeiramente descoberto em 1779 por Scheele, pelo aquecimento de uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva. Na época, ele o batizou de “o doce princípio das gorduras”. O glicerol ocorre naturalmente em formas combinadas, como nos triglicerídeos, em todos os óleos graxos animais e vegetais. O glicerol é recuperado como um coproduto quando estes óleos ou gorduras são transesterificados com metanol (ou outro álcool) para a produção de metil(alquil) ésteres, quando são hidrolisados na produção de ácidos graxos, bem como quando estes óleos são saponificados com hidróxido de sódio ou potássio no processo de manufatura de sabões. Desde 1949, o glicerol também tem sido produzido comercialmente pela síntese do propeno, apresentada na Figura 1. Além destas formas o glicerol também pode ser produzido por fermentação microbiana (MOTA *et al.* 2009; LOPES *et al.*, 2011).

Figura 1- Rota industrial de produção de glicerina a partir do propeno



Fonte: Mota *et al.* (2009).

O termo glicerol aplica-se somente ao componente químico puro. O termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados, normalmente, contendo pelo menos 95% de glicerol. Vários níveis e designações de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características, tais como cor, odor e impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006).

A glicerina pode ser comercializada na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer operação destinada à purificação, ou purificada. São vendidos dois tipos de glicerina natural: o primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto que o segundo exige como especificação o percentual de 88 a 91% de glicerol (MOTA *et al.*, 2009).

O glicerol refinado ou purificado a partir da glicerina bruta oriunda da indústria de biodiesel é geralmente vendido com 99,5 – 99,7% de pureza no mercado. O glicerol purificado comum disponível no mercado é produzido de acordo com os requerimentos da *United States Pharmacopeia* (USP) e da *Food Chemicals Codex* (FCC). Contudo, graus técnicos de glicerina que não são certificados como USP ou FCC estão também disponíveis no mercado. Além do mais, a qualidade do glicerol purificado pode ser identificada pelo seu grau de pureza. Este tipo de glicerol pode ser dividido em três graus básicos de pureza e potenciais usos finais como mostrado na Tabela 1. Esta tabela também provem as fontes básicas de cada categoria de glicerol e seus campos de aplicação (AYOUB ; ABDULLAH, 2012).

Tabela 1- Graus básicos de glicerol purificado comercialmente disponíveis

<b>Grau</b>	<b>Tipo de glicerol</b>	<b>Preparo e Uso</b>
Grau-I	Grau Técnico ~ 99,5%	Preparado por processo sintético e usado como bloco de construção para vários compostos, mas não aplicável em alimentos ou formulação de medicamentos
Grau-II	Grau USP 96 – 99,5%	Preparado a partir de gordura animal ou óleos vegetais, adequado para produtos alimentícios, farmacêuticos e cosméticos
Grau-III	Graus Kosher ou USP/FCC 99,5-99,7%	Preparado a partir de óleos de plantas, adequado para o uso em comidas e bebidas em concordância com os requerimentos da lei judaica

Fonte: Adaptado de Ayoub e Abdullah (2012).

## 2.2 Propriedades do glicerol

O glicerol caracteriza-se por ser um líquido com alta viscosidade (superior à água), oleoso, viscoso e de sabor doce. Devido ao seu alto momento dipolo, é insolúvel em elementos orgânicos (hidrocarbonetos), pouco solúvel em éter, acetato de etila, e solúvel em água em qualquer percentual adicionado. É higroscópico, inodoro e sua composição deve apresentar um teor máximo de água em torno de 0,5% (KIRK – OTHOMER, 2007 *apud* FERREIRA, 2009).

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do glicerol

Massa Molar	92,09 kg/ kmol
Densidade	1, 26 kg/m <sup>3</sup>
Índice de refração	1, 47
pH solução (10%)	6,7 - 7,5
Ponto de ebulição (101,3 Kpa)	290 °C
Tensão superficial	63,4x10 <sup>-3</sup> N/m
Calor específico	2, 44 J/g
Calor de evaporação 55 °C	88,12 J/mol
Ponto de Fusão	18 °C
Calor de Dissolução	5,8 kJ/mol
Calor de Formação	667,8 KJ/mol
Condutividade Térmica	0,28 W/ (m K)

Fonte: Ferreira (2009).

As ligações de hidrogênio intermoleculares são responsáveis pelos altos ponto de ebulição e viscosidade do glicerol. É também um bom solvente para muitas substancias, tais como iodo, bromo e fenol devido a presença do grupo hidroxila. O glicerol é quimicamente estável em condições normais de armazenamento e manuseio, contudo ele pode se tornar explosivo quando em contato com agentes oxidantes fortes tais como o clorato de potássio. A molécula de glicerol possibilita um grande número de reações devido a presença de grupos alcoólicos primários e secundários que podem ser substituídos por outros grupos químicos (TAN *et al.*, 2013).

### 2.3 Mercado do glicerol

A produção de biodiesel está aumentando mundialmente nos últimos anos por causa de seus benefícios ambientais e de ser originado de fontes renováveis biológicas. Esta é a razão básica para a crescente quantidade de glicerol no mercado (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

De acordo com Ayoub e Abdullah (2012), a produção mundial de glicerol manteve-se relativamente estável, e a um nível muito baixo, do final da década de 1990

até 2003. Ocorreu uma tendência de produção de glicerina bruta devido à crescente produção de biodiesel durante o período de 2004-2006. A geração de glicerol aumentou cerca de quatro vezes (de 62 milhões de libras para 213 milhões de libras) em apenas 1 ano, de 2005 a 2006, devido à alta produção de biodiesel, de 75 galões para 250 galões.

Segundo Quispe *et al.* (2013), de 1970 até 2004, a glicerina de alta pureza tinha um preço entre 1200 e 1800 US\$/ton. O mercado e as condições de produção eram estáveis (Figura 2). Quando os preços estavam altos, usuários reformulavam suas produções com alternativas tais como sorbitol e glicerina sintética, enquanto que os preços baixos encorajavam o uso de glicerina em outras aplicações, tirando o lugar dos petroquímicos. Este mercado relativamente estável tem sido dramaticamente alterado pela chegada do biodiesel. Embora a indústria petroquímica soubesse que o biodiesel teria sucesso e os volumes seriam maiores, eles foram incapazes de entender o quão efetivo ele seria.

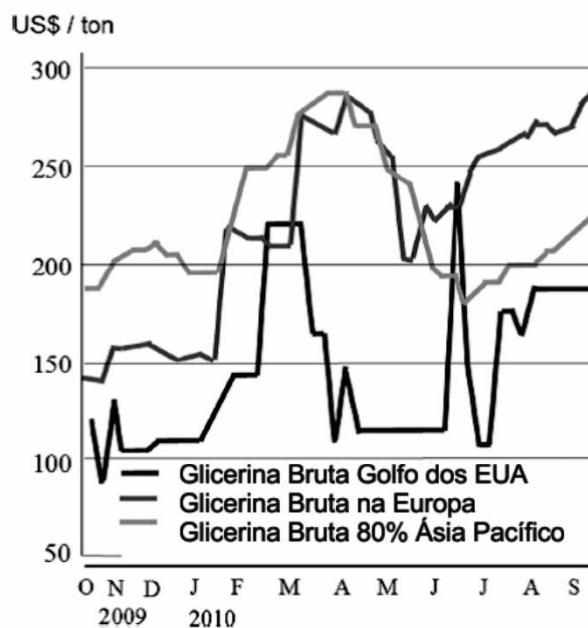
Figura 2 - Preços da glicerina refinada 99,5% (USP) ao longo do tempo



Fonte: Quispe *et al.* (2013).

Contudo, glicerol tem mostrado ser um commodity volátil (Figura 3), com preços oscilantes levando a questionamentos sobre a estabilidade da futura produção de glicerol. Nos Estados Unidos o excesso de glicerol oriundo da produção de biodiesel forçou produtores a vender glicerina bruta por 44 US\$/ton e até menos. Em 2007, novos usuários do glicerol empurraram preços para 132-220 US\$/ton. Os preços da glicerina refinada seguiram uma tendência, com baixos preços oscilando de 440 a 660 US\$/ton, dependendo da qualidade e pureza. Nos Estados Unidos, o preço de mercado da glicerina bruta chegou a flutuar entre 110 US\$/ton em janeiro de 2010 para 330 US\$ por tonelada em dezembro daquele ano (QUISPE *et al.*, 2013).

Figura 3 - Volatilidade dos preços do glicerol nos mercados globais

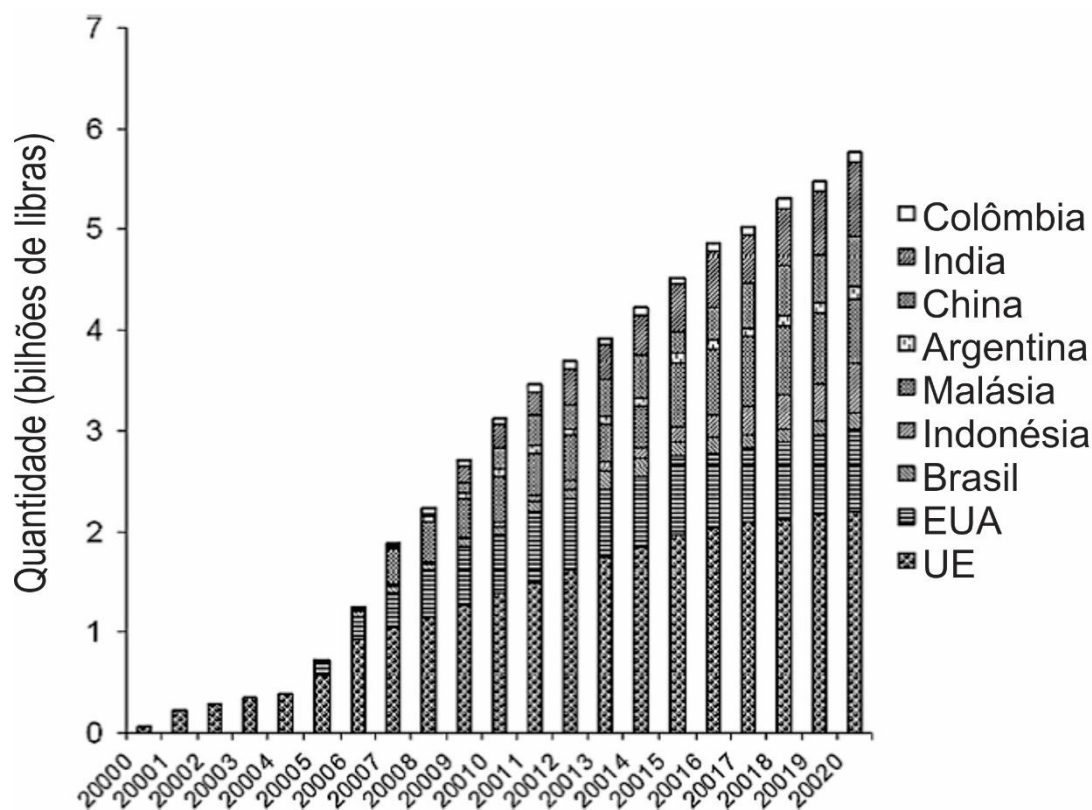


Fonte: Adaptado de Quispe *et al.* (2013).

A Figura 4 mostra a produção estimada de glicerina bruta resultante da produção de biodiesel em diferentes países, estima-se que ela alcance 5,8 bilhões de libras em 2020, em decorrência da demanda de biodiesel, projetada em 8 bilhões de libras. A produção de glicerol estava muito baixa, menos de 1 bilhão de libras antes de 2006 e em sua maioria oriunda da União europeia. Em seguida verifica-se que a produção de glicerol rapidamente aumentou e muitos outros países, como EUA, Indonésia, Malásia, China e Índia, que começaram a produzi-lo alcançando cerca de 2 bilhões de libras em 2009. Os dados projetados sugerem que a produção de glicerol atingirá 4 bilhões de libras em 2015, caso aumente no ritmo atual. A maior fração da quantidade de glicerol projetada para 2020 pertence aos EUA e UE. Outros países que futuramente irão contribuir para o aumento da produção são Malásia, Índia, China, Indonésia, Brasil, Argentina e Colômbia (AYOUB; ABDULLAH, 2012).



Figura 4 - Estimativa de produção de glicerina bruta em diferentes países



Fonte: Adaptado de Ayoub e Abdullah (2012).

Atualmente, novas políticas de combustíveis renováveis estão sendo implementadas em países desenvolvidos e em desenvolvimento. A bem-sucedida implementação dessas políticas assegurará que o mercado do glicerol cresça bem. Os Estados Unidos e a União Europeia atualmente dominam os mercados do biodiesel e do glicerol. Contudo, significativo crescimento está a caminho no sudeste da Ásia e China (AYOUB; ABDULLAH, 2012).

### 2.3.1 Produção de glicerol no Brasil

Em 2004 foi lançado, no Brasil, pelo Governo Federal, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que objetiva incentivar a produção e uso do mesmo, com enfoque na obtenção de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis e no desenvolvimento econômico do país. Em janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Já em 2008 o diesel comercializado no Brasil passou a conter 3% de biodiesel (B3), este percentual cresceu para 4% em 2009 e 5% em 2010. B20, uma mistura de 20% de biodiesel e 80% de diesel, está programada para introdução no mercado em 2020. É estimado que com os 4% de

biodiesel, o excesso de glicerina seja de cerca de 264 mil toneladas por ano, e com a adição de 5% alcance 325 mil toneladas por ano (BEATRIZ *et al.*, 2011; QUISPE *et al.*, 2013 ).

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) , citados por Leoneti *et al.* ( 2012), em 2012 haviam 67 plantas de produção de biodiesel instaladas no Brasil, com uma capacidade de produção global de 16.500 m<sup>3</sup>/dia que é principalmente atingida usando como matéria-prima a soja (75%), seguida de gordura bovina (21%). Destas plantas, 42 foram planejadas para produzir biodiesel somente através da rota metílica.

De acordo com Quispe *et al.* (2013), a partir de dados da ANP, em 2010, a transesterificação de óleos e gorduras no Brasil produziu 2,4 milhões de metros cúbicos, o equivalente a cerca de 240.000 m<sup>3</sup> de glicerina aquosa. Em 2011, houve um excesso de 100.000 toneladas de glicerina bruta. Em 2011 foi previsto que no ano de 2013, quando a mistura de biodiesel fosse obrigada a aumentar de 4 para 5%, haveria produção de 250.000 toneladas de glicerina bruta. Em março de 2013 a produção de biodiesel foi de cerca de 2,75 milhões de metros cúbicos, o que sugere aproximadamente 275.000 m<sup>3</sup> de glicerol.

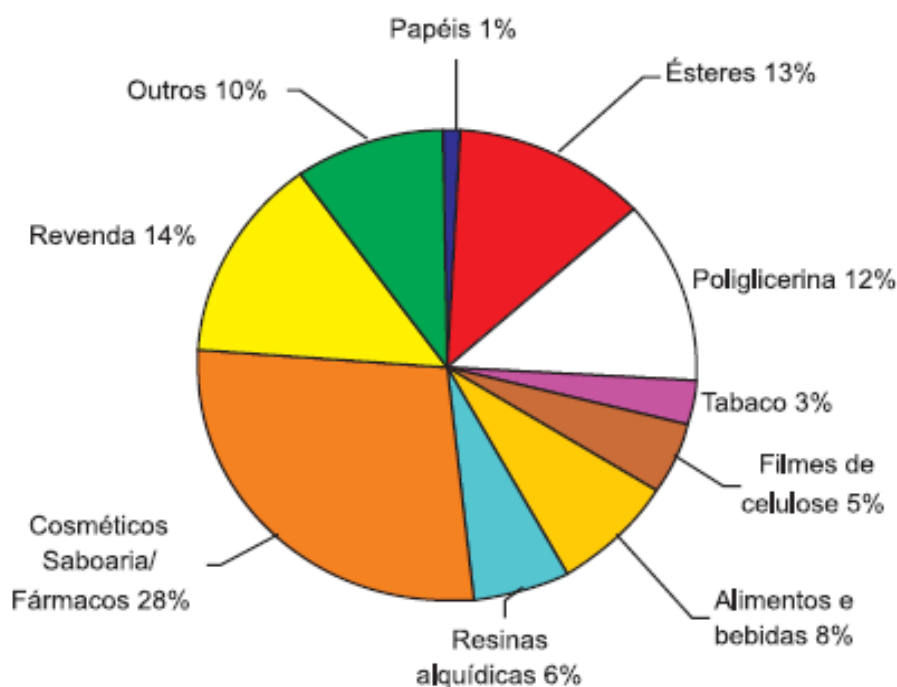
Recentemente o governo brasileiro definiu os padrões para o uso da glicerina oriunda da produção do biodiesel como um complemento da alimentação animal. Em suas especificações a glicerina pode ser adicionada na proporção de 10 % na ração e deve ter pelo menos 80 % de glicerol oriundo da produção de biodiesel de óleos vegetais e cerca de 150 ppm de metanol, em concordância com o *FDA* dos Estados Unidos. Contudo, o uso de glicerol a partir de sebo bovino para fins de nutrição animal é ainda proibido no Brasil, o que representa cerca de 21% da produção total de biodiesel. Consequentemente, uma considerável parte da glicerina bruta gerada da produção de biodiesel não possui regulação, o que pode levar produtores a adotar soluções simplistas tais como a venda ou o descarte inadequado do glicerol (LEONETI *et al.*, 2012).

De acordo com Quispe *et al.* (2013), os preços do glicerol brasileiro seguem a tendência internacional. No começo de 2007, o valor da glicerina bruta (de diferentes graus) obtida da produção de biodiesel estava entre 114 e 228 US\$/ton. Como a produção de glicerina bruta é maior do que a demanda interna é capaz de processar, em 2013 o glicerol foi exportado para a China a preços que variam entre 50 e 70 US\$/ton.

## 2.4 Usos convencionais do glicerol

A Figura 5 mostra o consumo industrial de glicerol no Brasil. Destacam-se as indústrias de cosméticos, saboarias e fármacos, onde o glicerol é usado na forma bruta, principalmente como umectante. A utilização de derivados de transformações químicas do glicerol é ainda muito modesta (BEATRIZ, 2011).

Figura 5- Principais setores industriais de utilização da glicerina



Fonte: Mota *et al.* (2009).

A glicerina pura é amplamente utilizada em formulações farmacêuticas, como xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, medicamentos para infecção de ouvido, anestésicos, pastilhas, gargarejos, antibióticos e antissépticos. Além disso, melhora a suavidade e proporciona uma maior lubrificação por ser uma substância umectante. Por isso, é encontrada em muitos cosméticos, produtos de hidratação, como xampus e condicionadores de cabelo, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós sol, géis, loções de barbear, desodorante e maquiagem (PAGLIARO *et al.*, 2007; SINGHABHANDHU, 2010 *apud* LOPES *et al.*, 2011).

De acordo com Mota *et al.* (2009), em termos de transformação química, a glicerina purificada ainda apresenta aplicações limitadas, sendo as principais na produção de explosivos, como a nitroglicerina, e na formação de resinas alquídicas.

## 2.5 Alternativas para o uso da glicerina não refinada

A glicerina bruta tem baixo preço em decorrência de suas impurezas. O uso final do glicerol varia dependendo da matéria prima e do processo de produção do biodiesel. Se a glicerina bruta for utilizada para produzir derivados do glicerol, será mais valiosa e ajudará a aumentar a viabilidade econômica da indústria de biodiesel, na atualidade usos alternativos para a glicerina bruta estão sendo procurados. (QUISPE, 2013).

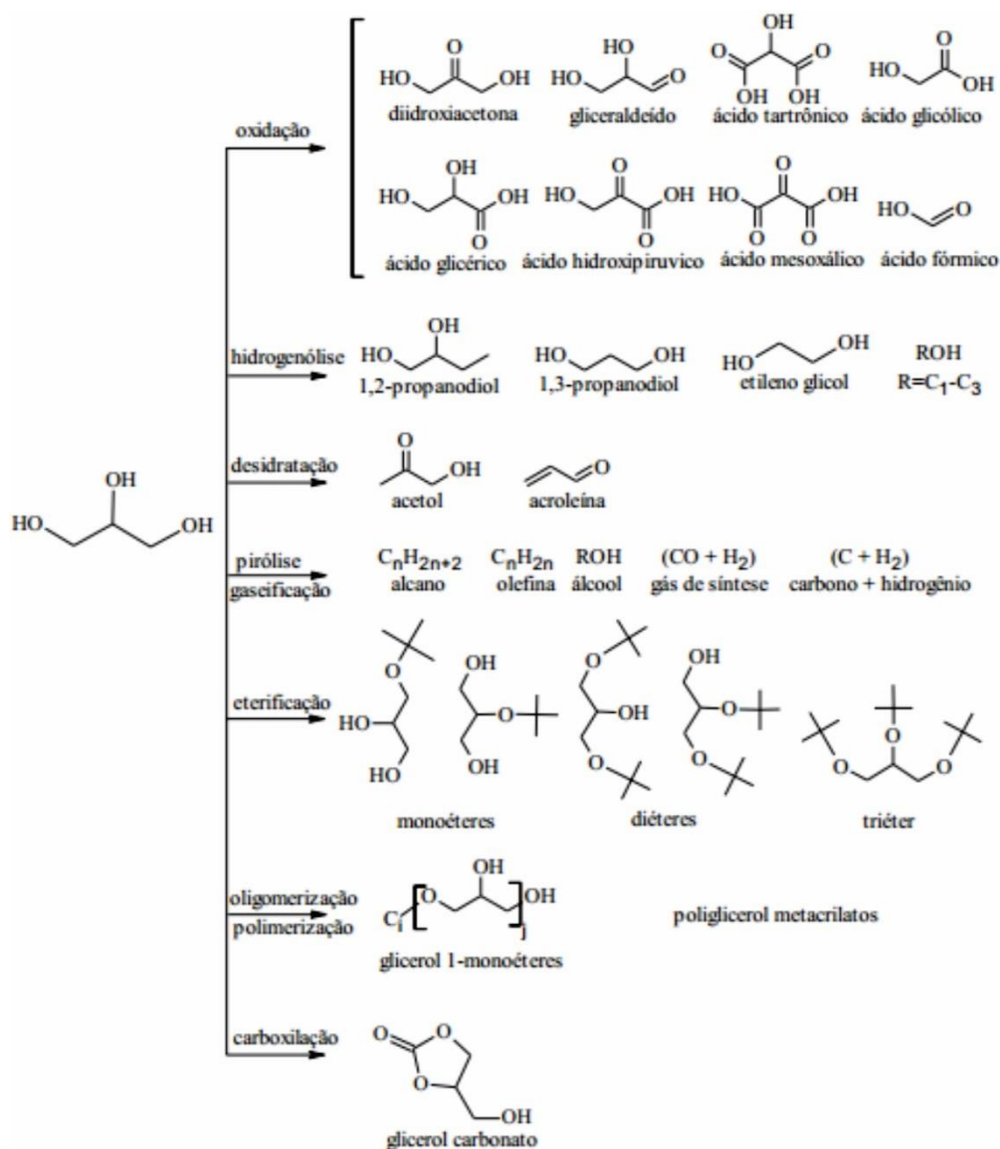
De acordo com Leoneti *et al.* (2012), diversos estudos identificaram possíveis usos para o glicerol não refinado. Estes estudos concentram-se essencialmente na produção de diferentes produtos químicos, produção de hidrogênio, aditivos para combustíveis automotivos, e produção de etanol ou metanol. Contudo, há outros potenciais usos para o glicerol não refinado que vem sendo considerados, tais como a nutrição animal, co-digestão, co-gaseificação, tratamento de resíduos, além de outros. Destas possibilidades, a nutrição animal atraiu maior atenção devido a quantidade de glicerol que seria requerida para atender a demanda da mistura glicerol/ração.

## 2.6 Reações do glicerol

O excedente de glicerina de biodiesel provoca a necessidade de encontrar novas utilizações em vários setores industriais. A indústria de tintas foi a primeira a intensificar o consumo do material para a produção de resinas alquídicas ou como reticulante, disputando a aplicação com o conhecido pentaeritritol sintético. O uso nas tintas comporta de 20% a 30% da glicerina loira, bidestilada, produzida no Brasil (FAIRBANKS, 2009).

A presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas. A Figura 6 apresenta resumidamente alguns produtos de maior valor agregado resultantes de uma gama de reações e processos químicos à base de glicerol (PAGLIARO; ROSSI, 2008 *apud* UMPIERRE e MACHADO 2012).

Figura 6 - Produtos químicos a base de glicerol



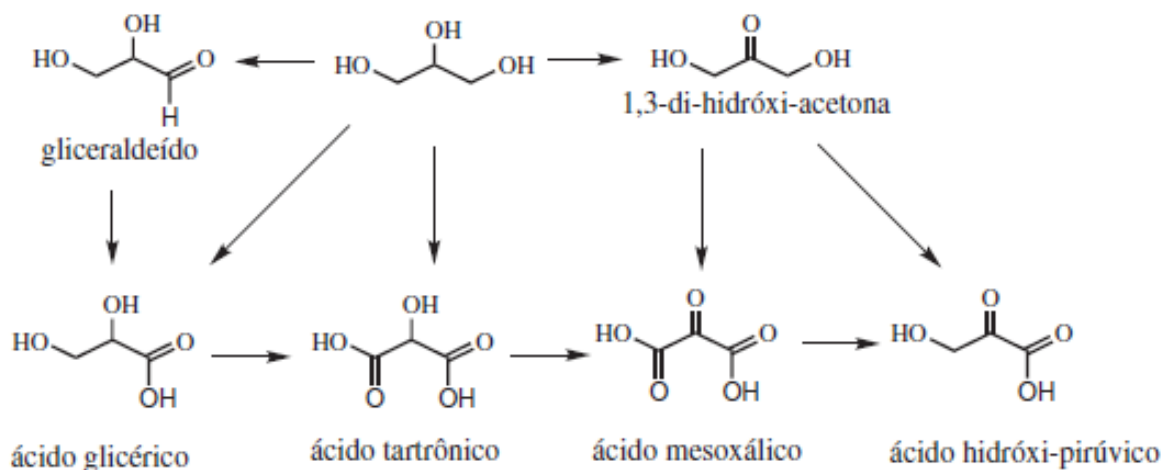
Fonte: Zhou *et al.* (2008) *apud* Nunes (2011).

### 2.6.1 Oxidação catalítica

Uma alternativa para a valorização do glicerol é a sua oxidação catalítica, a Figura 7 ilustra estes produtos. Essa rota produz uma variedade de produtos com relativo controle de seletividade. Através da escolha dos catalisadores e das condições de reação, é possível orientar as atividades relativas do sistema catalítico para as oxidações dos álcoois primários ou do álcool secundário. De forma geral, a oxidação preferencial dos álcoois primários conduz a formação de gliceraldeído, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico, e a oxidação do álcool secundário conduz à formação de di-hidroxiacetona. A oxidação combinada dos álcoois primários e secundário leva à formação de ácidos mesoxálico,

tartrônico etc. Todos esses produtos de oxidação têm maior valor agregado que o glicerol (UMPIERRE; MACHADO 2013).

Figura 7 - Produtos de oxidação do glicerol



Fonte: Mota *et al.* (2009).

De acordo com Zhou *et al.* (2008), estes produtos, particularmente os ácidos tartônico e mesoxálico são agentes quelantes potencialmente valiosos que podem ser usados como compostos intermediários para a síntese em química fina e novos polímeros.

A 1,3-di-hidróxi-acetona (DHA) é utilizada em bronzeadores e também na produção de polímeros. Já o gliceraldeído é um intermediário no metabolismo de carboidratos (MOTA *et al.*, 2009).

A estrutura única do glicerol torna possível conduzir reações catalíticas oxidativas heterogêneas usando agentes oxidantes limpos e de baixo custo tais como ar, oxigênio e peróxido de hidrogênio, ao invés de oxidantes estequiométricos custosos, levando a uma alternativa ambientalmente amigável. Combinando esses agentes oxidantes de baixo custo com glicerol igualmente barato permitirá a produção econômica de uma nova classe de derivados (ZHOU *et al.*, 2008).

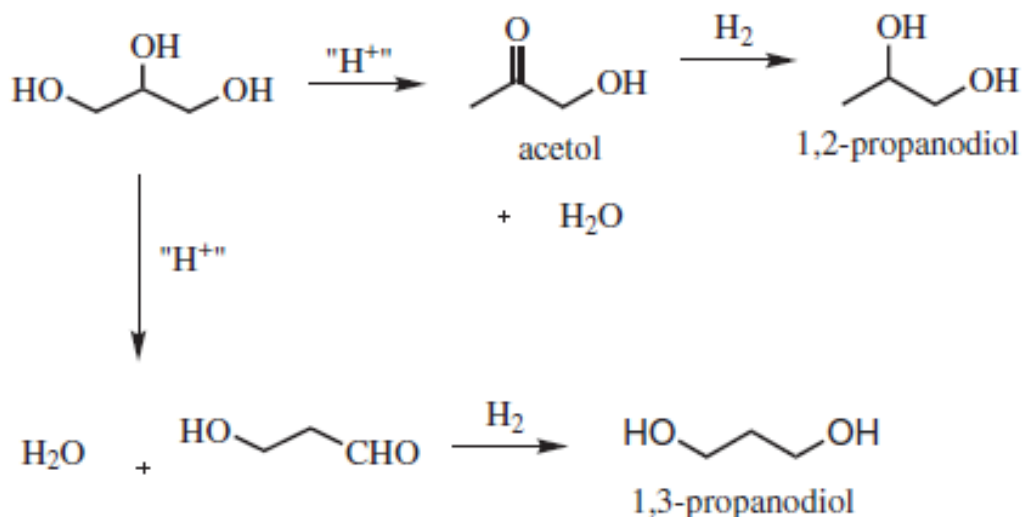
Um crescente número de estudos tratando da oxidação catalítica quimio-seletiva do glicerol, principalmente usando nanopartículas de metais nobres suportadas tais como Pd, Pt, Au como catalisadores foram reportadas. Dado seu ponto de ebulição, a oxidação seletiva do glicerol com ar ou oxigênio é normalmente conduzida em fase líquida usando água como solvente (ZHOU *et al.*, 2008).

### 2.6.2 Hidrogenólise

Segundo Zhou *et al.* (2007) a hidrogenólise é uma reação química catalítica que quebra a ligação química em moléculas orgânicas com adição simultânea de átomo de hidrogênio aos fragmentos moleculares resultantes. Através da hidrogenólise seletiva do glicerol na presença de catalisadores metálicos e hidrogênio, 1,2-propanodiol (1,2-PD), 1,3-propanodiol (1,3-PD), ou etilenoglicol (EG) podem ser obtidos. Além do mais, a hidrogenólise catalítica do glicerol é outra rota alternativa para aumentar a confiabilidade das plantas de produção de biodiesel, já que os produtos da hidrogenólise do glicerol podem facilmente substituir os compostos químicos, que no momento são produzidos industrialmente principalmente pelo uso de fontes não renováveis.

A Figura 8 apresenta um possível mecanismo reacional para a hidrogenólise do glicerol, reportado por Mota *et al.* (2009).

Figura 8 - Possível mecanismo reacional para a hidrogenólise do glicerol



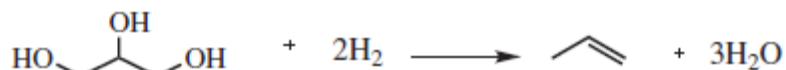
Fonte: Mota *et al.* (2009).

O propileno glicol (1,2-PD), é um importante comodite químico de médio valor com um crescimento anual de 4% no mercado. É usado para resinas de poliéster, detergentes líquidos, componentes farmacêuticos, cosméticos, umectantes para tabaco, flavorizantes e fragrâncias, cuidado pessoal, tintas, nutrição animal, anitcongelantes e etc. (ZHOU *et al.*, 2008).

De acordo com Mota *et al.* (2009), outra aplicação para a hidrogenólise da glicerina é numa rota para produção de propeno. Este produto é um importante insumo na produção de plásticos e consumido em larga escala no Brasil. Ele é, normalmente,

produzido a partir da nafta petroquímica, pelo processo de craqueamento a vapor. O glicerol pode ser transformado em propeno, através de uma reação de hidrogenólise sobre catalisadores específicos (Figura 9).

Figura 9 - Hidrogenólise do glicerol a propeno



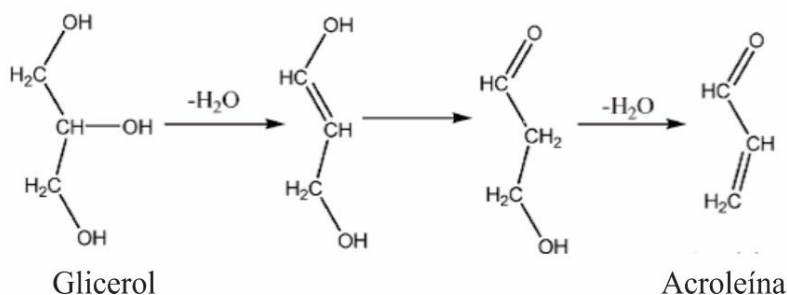
Fonte: Mota *et al.* (2009).

### 2.6.3 Desidratação

A desidratação da glicerina pode ocorrer de dois modos. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A desidratação da hidroxila terminal leva à  $\alpha$ -hidroxi-acetona, também conhecida como acetol (MOTA *et al.*, 2009).

A Figura 10 apresenta um mecanismo reacional para a desidratação do glicerol a acroleína. A acroleína, também conhecida como 2-propenal ou aldeído acrílico é o aldeído insaturado mais simples. É usado como intermediário para a síntese de ácido acrílico e ésteres de ácido acrílico, como microbicida na produção de papel e em poços de petróleo (TAN *et al.*, 2013).

Figura 10 - Desidratação do glicerol a acroleína



Fonte: Zhou *et al.* (2008) *apud* Nunes, (2011).

### 2.6.4 Pirólise e gaseificação

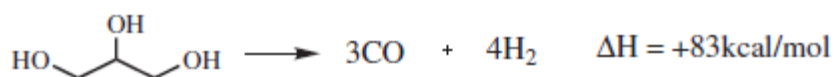
A Pirólise e a gaseificação do glicerol vem sendo estudadas para a geração de CO e H<sub>2</sub>. O glicerol é uma substância facilmente digerível que pode ser armazenado por longo tempo. O relativamente alto conteúdo energético da glicerina bruta também a torna um interessante substrato para a reforma catalítica, resultando em gás de síntese (mistura de



CO e H<sub>2</sub>), bem como para a produção de hidrogênio por reforma do glicerol (QUISPE *et al.*, 2013).

De acordo com Umpierre e Machado (2013), a conversão do glicerol em gás de síntese é uma alternativa interessante por ser capaz de absorver grandes quantidades de glicerol via craqueamento associada a reações de Fischer-Tropsch (produção de cadeias hidrocarbônicas de tamanho controlado), observada na Figura 11. O craqueamento é um processo endotérmico realizado por catalisadores de Pt a 350 °C, e o processo Fischer-Tropsch é exotérmico. Essa associação dos processos de craqueamento do glicerol e do processo Fischer-Tropsch constitui um processo econômico do ponto de vista energético.

Figura 11- Produção de gás de síntese a partir do glicerol



Fonte: Mota *et al.* (2009).

O gás de síntese tem inúmeras aplicações industriais, como a síntese de metanol, que poderia ser novamente utilizado em processos de transesterificação de óleos vegetais para produzir biodiesel, na reação de deslocamento, que é utilizada para gerar hidrogênio para uso em células a combustível ou na síntese de amônia (MOTA *et al.*, 2009).

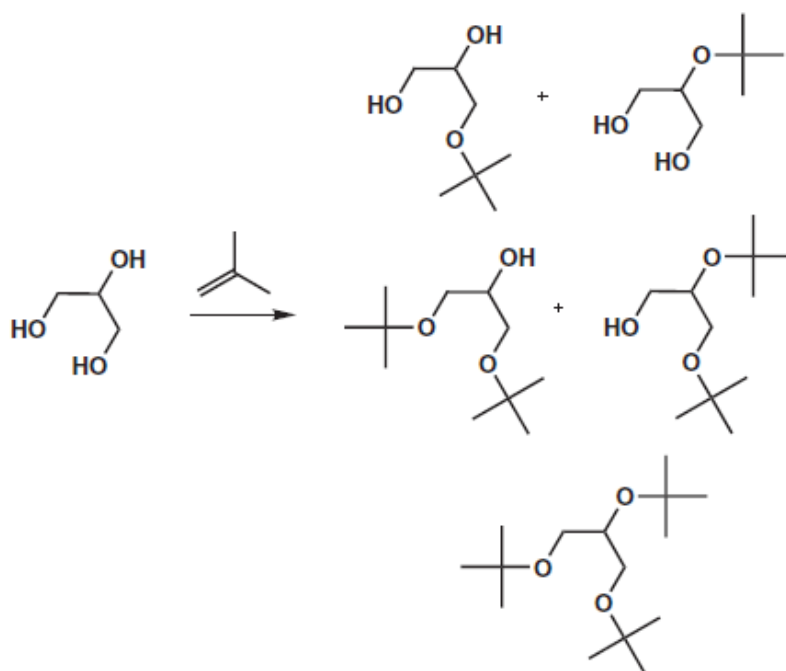
Outra importante aplicação é a produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>), a partir do glicerol não refinado obtido na reação de preparação do biodiesel, que pode ser feita por diferentes processos, tais como a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma em fase aquosa (LEONETI *et al.*, 2012).

### 2.6.5 Eterificação

A eterificação do glicerol produz compostos com viscosidade e polaridade menores e maior volatilidade. Em relação à produção de éteres de glicerol via eterificação, pode-se pensar em três produtos básicos: oligômeros do glicerol, éteres alquênicos do glicerol e éteres alquílicos do glicerol (obtidos por três diferentes rotas através da reação com haletos de alquila, alcenos ramificados ou álcoois alifáticos) (MOTA *et al.*, 2011).

A Figura 12 apresenta o mecanismo reacional da eterificação do glicerol do isobuteno, catalisada por ácidos (MOTA *et al.*, 2011).

Figura 12 - Eterificação do glicerol com isobuteno



Fonte: Mota *et al.* (2009).

Apesar do glicerol por si próprio poder ser usado como combustível, ele pode também ser processado através de eterificação seletiva e convertido em aditivos de combustíveis ou solventes com propriedades adequadas mais valiosos. O glicerol pode ser convertido em compostos ramificados contendo oxigênio através de eterificação catalítica com álcoois (metanol ou etanol) ou alquenos (isobuteno, por exemplo).

Dentre esses, os terc-butil éteres tem potencial para serem empregados como aditivos de diesel na gasolina e oferecer uma alternativa para os aditivos oxigenados tais como o éter metil terc-butílico (MTBE) e o éter etil terc-butílico atualmente empregados.

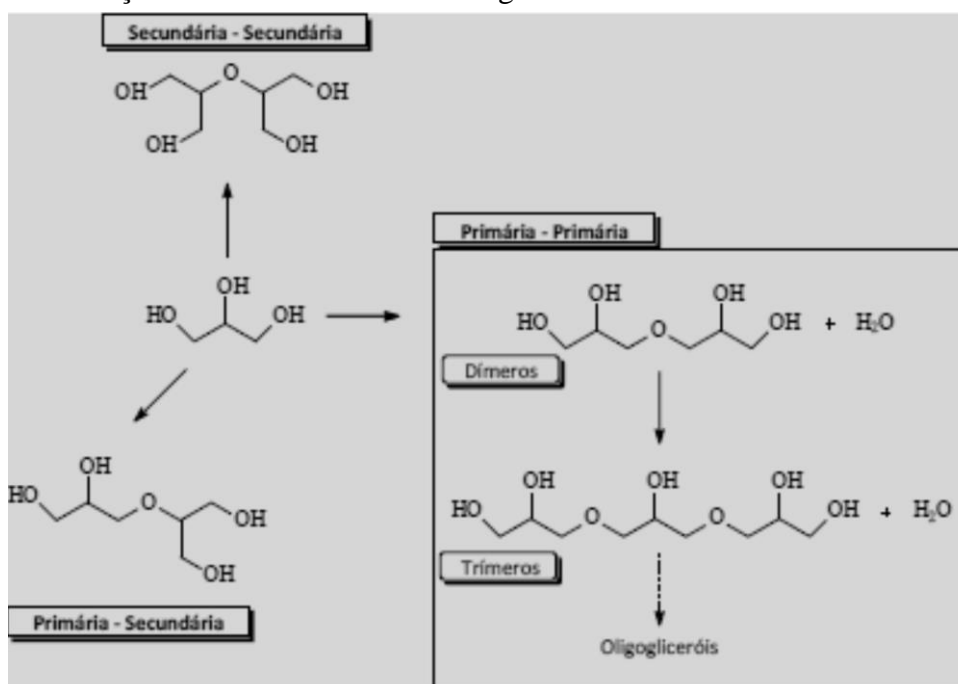
## 2.6 Oligômeros do glicerol

O glicerol tem tradicionalmente um papel na produção de diversos tipos de polímeros, alguns dos quais estão disponíveis comercialmente. Éteres com grande potencial de utilização na síntese de materiais poliméricos podem ser obtidos através da oligomerização do glicerol. O tratamento do glicerol com catalisadores básicos em temperaturas da ordem de 200 °C leva a misturas de diglicerol, triglicerol e outros oligômeros. Em geral, a hidroxila primária é mais reativa e, normalmente, o dímero advindo da reação entre elas é o produto principal. Entretanto, também ocorre formação dos éteres advindos da condensação entre hidroxilas primária-secundária, secundária-

secundária e até mesmo éteres cíclicos (Figura 13). (ZHOU *et al.*, 2008; UMPIERRE; MACHADO, 2013; MOTA *et al.*, 2009).

Segundo Martin e Richter (2011), em muitos trabalhos a conversão do glicerol em oligômeros é referenciada como eterificação, mas, entre as diversas rotas de conversão do glicerol, a reação entre glicerol e isobuteno ou álcoois terciários é mais frequentemente entendida como eterificação, e, para evitar confusão, os mecanismos reacionais do glicerol com ele próprio para formar oligômeros e polímeros são designados como oligomerização ou polimerização neste trabalho. Frequentemente, oligômeros com 2-4 unidades do glicerol são vistos como poligliceróis com uma estrita diferenciação de onde os oligômeros terminam e os poligliceróis começam, e tendo a inerente possibilidade de confusão com poligliceróis ramificados de alto peso molecular produzidos por polimerização aniônica.

Figura 13 - Formação de dímeros e trímeros do glicerol



Fonte: Umpierre e Machado (2013).

### 2.6.1 Propriedades dos oligômeros do glicerol

Martin e Richter (2011), apresentaram dados físicos dos oligômeros até 2 unidades de glicerol e de um produto oligomérico comercial, poliglicerol-3 da *Solvay Chemicals*, apresentados na Tabela 3. A composição de oligômeros do poliglicerol-3 consiste de 29% de diglicerol, 42% de triglicerol, 18% de tetraglicerol, o restante compreende de penta- até nonaglicerol.

Com o aumento do peso molecular o número de hidroxilas diminui (diglicerol tem 4 hidroxilas, triglicerol 5, tetraglicerol 6 etc.). Isto muda a polaridade dos oligômeros, oligômeros menores são mais hidrofílicos que os maiores e eles tem uma melhor solubilidade em solventes polares como a água. A viscosidade aumenta com o maior grau de oligomerização, frequentemente acompanhada de mudança na coloração de claro-aquoso (glicerol) para amarelo escuro. Supõe-se que a coloração ocorre devido a reações de desidratação paralelas (MARTIN; RICHTER, 2011).

Tabela 3 - Propriedades físicas dos oligômeros do glicerol

Nome	Formula molecular / peso (g/mol)	Refratividade $n_d^{20}$ (-)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de ebulição (°C) / (Pa)	Número de hidroxilas <sup>a</sup> (mg KOH/g)
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> 92	1,4720	1,2560	290	1830
Diglicerol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> 166	1,4897	1,2790	205/133	1352
Triglicerol	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> 240	1,4901 (40°C)	1,2646 (40°C)	> 250/13.3	1169
Tetraglicerol	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> 314	1,4940 (40°C)	1,2687 (40°C)	69-73 (ponto de fusão)	1071
Poliglicerol-3		1,4910	1,2840	-	-

a) O número de hidroxilas é definido como a quantidade em mg de KOH equivalente ao conteúdo de hidroxilas de 1 g de amostra. O método sugerido é o DIN 53240-2, baseado na acetilação catalisada da hidroxila.

Fonte: Martin e Richter (2011)

### 2.6.2 Usos e aplicações

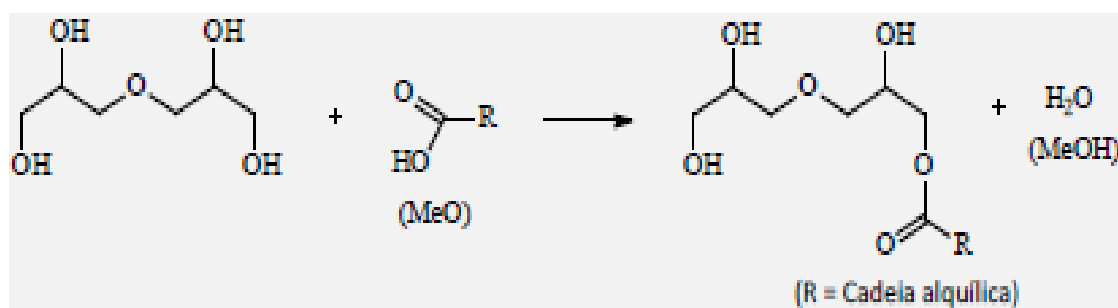
De acordo com Barrault e Jerome (2008), os oligômeros do glicerol são usados na produção de cosméticos, aditivos alimentares, surfactantes, lubrificantes, etc., em decorrência da possibilidade de controlar o seu balanço hidrofílico-lipofílico.

Em cosméticos, o diglicerol é um ingrediente em formulações de cuidado pessoal. Ele aumenta o impacto da fragrância e do sabor, bem como a longevidade de produtos tais como pastas de dentes, enxaguantes bucais e desodorantes. A taxa de evaporação do mentol é reduzida quando dissolvida em diglicerol ao invés de glicerol. Com o índice de refração maior que o glicerol, o diglicerol tem benefícios adicionais na formulação de géis clarificantes. Emulsões transparentes são obtidas quando fases aquosas e oleosas tem o mesmo índice de refração. O uso de ingredientes de alto índice de refração, tais como o diglicerol, na fase aquosa permite a evaporação de mais água, levando a redução de custos e a produtos com melhor claridade óptica. A indústria alimentícia usa poliricinolatos de

poligliceróis como emulsificantes na produção de chocolate (MARTIN; RICHTER, 2011).

Do ponto de vista de utilização efetiva para síntese de materiais poliméricos de interesse industrial, geralmente os éteres de glicerol são modificados através de reações de esterificação com ácidos carboxílicos, originando ésteres de oligogliceróis (Figura 14). Tais ésteres são largamente empregados na síntese de poliésteres de glicerol, materiais poliméricos atrativos por apresentarem como principais características, boa biodegradabilidade, elevada estabilidade térmica e excelente transparência (UMPIERRE; MACHADO, 2013).

Figura 14 - Formação de monoéster de diglicerol



Fonte: Umpierre e Machado (2013).

### 2.6.3 Desenvolvimentos recentes em oligomerização do glicerol catalisada

A oligomerização do glicerol vindo sendo amplamente estudada nos últimos anos, a seguir são comentados os principais resultados obtidos por diversos autores utilizando catalisadores heterogêneos.

Ayoub *et al.* (2014) avaliaram a performance de um catalisador do tipo zeólita Y modificada com Lítio na conversão de glicerol a poligliceróis na ausência de solvente. O catalisador foi altamente ativo e termicamente estável, com conversão de 99% a 240°C após 8 horas de reação. Foi encontrado um rendimento de poligliceróis (70,5%) maior com o catalisador Li-ZeY do que com catalisador homogêneo LiOH, sob as mesmas condições reacionais.

Gholami, Abdullah e Lee (2014) investigaram a atividade de diferentes catalisadores heterogêneos a base de óxidos de metais alcalino-terrosos e óxidos mistos metálicos. A esterificação do glicerol foi conduzida a 250°C a pressão atmosférica. O catalisador heterogêneo CaO mostrou a maior conversão catalítica (72%) comparado com os outros óxidos de metais alcalino-terrosos, com rendimento de diglicerol de 19%. A

maior conversão de glicerol foi de 96% e rendimento de diglicerol de 52% foram observados para o óxido misto metálico  $\text{Ca}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_3$ . Este catalisador também se mostrou mais estável se comparado aos demais preparados no estudo.

Pérez-Barrado *et al.* (2015) estudaram a influência das propriedades ácido-base de hidróxidos duplo lamelares MgAl (hidrotalcita) e CaAl (hidrocalcita) calcinados na eterificação catalítica do glicerol a oligômeros. Catalisadores com alta acidez mostraram alta conversão (96% para a hidrotalcita calcinada e 75% para a hidrocalcita calcinada), mas também elevada seletividade a outros produtos com principal contribuição de acroleína (88% para a hidrotalcita calcinada e 58% para hidrocalcita calcinada). Por outro lado, catalisadores com menor acidez resultaram em menor conversão (24% para a hidrotalcita calcinada e 40% para hidrocalcita calcinada) porém com mais seletividade a di e triglicerol (100 e 64%, respectivamente). A formação de triglicerol e outros poligliceróis (tetra e pentaglicerol) foi favorecida no catalisador com baixa acidez e sítios básicos fortes. O aumento da temperatura de calcinação resultou em maior seletividade ao triglicerol (20%), formação de tetra e pentaglicerol (15 e 16%, respectivamente) e diminuição da formação de acroleína.

Pouilloux *et al.* (2012) compararam duas sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) impregnadas com Césio na oligomerização seletiva do glicerol a di e triglicerol. As reações foram realizadas a 260 °C por 24 h com 2% de catalisador. O uso do suporte de SBA-15 ao invés do de MCM-41 levou a um catalisador mais estável sem modificação da seletividade. O catalisador suportado em SBA-15 apresentou conversão de 72% e seletividade de 79% a diglicerol, 18% a triglicerol e 3% a tetraglicerol. Já o catalisador de Cs suportado em MCM-41 apresentou 74% de conversão, 81% de seletividade a diglicerol, 18% a triglicerol e 1% a tetraglicerol.

Guerrero-Urbaneja *et al.* (2014) investigaram o uso de óxidos mistos de MgFe derivados de hidróxidos duplo lamelares com razão molar Mg/Fe na faixa de 1 a 4, como catalisadores básicos na eterificação do glicerol. Estes catalisadores mostraram ser ativos na polimerização do glicerol sem solvente, a 220 °C, em um reator batelada. A maior conversão (41%) foi encontrada para o catalisador preparado com razão molar 4. Enquanto que seletividade completa a digliceróis somente foi alcançada por catalisadores com razão molar 1. Somente digliceróis e trigliceróis foram detectados após 24 h de reação.

Richter *et al.* (2008) estudaram a eterificação do glicerol catalisada por  $\text{CsHCO}_3$  em um reator batelada descontínuo a 260 °C sob pressão normal. A máxima concentração do produto alvo, o diglicerol linear, foi observada após tempos reacionais intermediários de 8 horas. Independentemente da concentração do catalisador, um perfil único de conversão – seletividade foi observado com 100% de diglicerol a baixas conversões de glicerol e somente 10% na conversão completa.

## 2.7 Catalisadores heterogêneos

De acordo com Mota *et al.* (2009), em geral, catalisadores homogêneos, como hidróxidos e carbonatos de sódio e potássio, apresentam melhores rendimentos nos poligliceróis, mas o emprego de catalisadores heterogêneos básicos, tais como resinas de troca iônica, zeólitas trocadas com cátions alcalinos e sílica mesoporosa, tem crescido nos últimos tempos. O uso de catalisadores heterogêneos pode alterar a seletividade dos poligliceróis formados, levando à maior seletividade no éter advindo da condensação com a hidroxila secundária do glicerol.

Os processos heterogêneos apresentam diversas vantagens, como facilidade de separação, reaproveitamento dos sistemas catalíticos e elevada seletividade (UMPIERRE e MACHADO 2013).

Segundo Wang *et al.* (2013) o uso de materiais ricos em carbonatos naturais de magnésio/cálcio como matéria-prima tem se tornado uma abordagem interessante recentemente para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo e amplamente disponíveis. Tais materiais incluem a dolomita, a calcita, cascas residuais, entre outros.

A aplicação da dolomita e das cascas de ovo como catalisadores heterogêneos na oligomerização do glicerol é um estudo inédito, nas próximas sessões são apresentadas as características desses materiais bem como algumas de suas aplicações em catálise já reportadas.

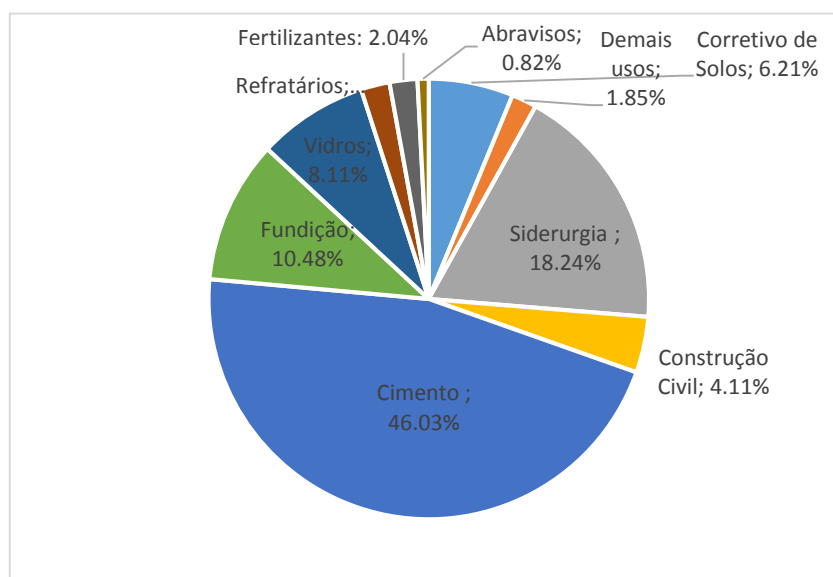
## 2.8 Dolomita

A dolomita é um carbonato duplo de cálcio e magnésio ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) que tem um conteúdo teórico de 45,7% de  $\text{MgCO}_3$  e 54,3% de  $\text{CaCO}_3$ . É um mineral recorrente na natureza e junto com a calcita são os principais componentes das rochas carbonáticas. A dolomita é formada pelo processo de dolomitização pela substituição do magnésio na calcita (SHAHRAKI *et al.*, 2009).

Entre diversas aplicações industriais e práticas a dolomita é comumente usada como material refratário bem como na produção de magnésio metálico. A dolomita é um fundente nas indústrias metalúrgicas, cerâmicas e de vidro. Grandes quantidades de dolomita são usadas na construção e agricultura (como fertilizante). Na indústria química, a dolomita é uma fonte de compostos de magnésio (SHAHRAKI *et al.*, 2009).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro de 2010 organizado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), o Brasil possuía reservas de 6.931.815.339 toneladas de dolomita e magnesita, sendo 2.700.257.316 toneladas lavráveis. Em 2009, a produção bruta de dolomita e magnesita foi de 5.141.003 toneladas, destes foram beneficiadas 1.344.578 toneladas. Ainda em 2009, observou-se a distribuição setorial da quantidade consumida de produtos beneficiados a partir da dolomita apresentada na Figura 15.

Figura 15 - Distribuição setorial da quantidade consumida de dolomita e magnesita



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

No Brasil os principais usos da dolomita estão nas indústrias de cimento (46,03%), fundição (10,48%), vidro (8,11%), corretivos do solo (6,21%), bem como na construção civil (4,11%).

Dada a sua alta basicidade, baixo custo e menor toxicidade, o uso catalítico da dolomita em reações vem sendo reportado na literatura. Devi e colaboradores (2005) estudaram a aplicação catalítica da dolomita na gaseificação de biomassa, visando reduzir o conteúdo de alcatrão do produto. Chen *et al.* (2011) utilizaram a dolomita em seus



estudos de reforma do glicerol a hidrogênio e gás de síntese. Wang *et al.* (2005) avaliaram o uso de catalisadores de níquel-dolomita na reforma do naftaleno. Diversos trabalhos avaliaram o uso e modificações da dolomita em reações de transesterificação para síntese de biodiesel (MARQUES, 2012; NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2010; WILSON *et al.*, 2008).

Outro fator que torna interessante o estudo de novos usos da dolomita é a sua grande disponibilidade no Brasil, que aliada ao baixo preço a torna favorável à criação de rotas produtivas para a valorização do glicerol oriundo da indústria do biodiesel.

## 2.9 Casca de ovo

A industrialização de ovos proporciona vantagens econômicas, extensão da vida útil do produto, facilidades no transporte e conservação, porém, gera um número expressivo de cascas, sendo ainda consideradas como resíduos. Sabendo-se que a casca representa 10% do peso do ovo, resíduo gerado corresponde a cerca de 5,92 milhões de toneladas por ano em todo o mundo (OLIVEIRA *et al.*, 2009). China, EUA, Índia, Japão e México são os principais produtores de ovos, de acordo com dados da FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), apresentados na Tabela 4 há uma produção crescente de ovos.

Tabela 4 - Produção mundial de ovos (em milhões de unidades)

Países	2003	2006	2011
China	403.600	418.718	482.974
EUA	87.473	91.800	91.855
Índia	40.403	50.663	63.500
Japão	42.173	41.611	41.900
México	37.451	45.801	47.623
Rússia	36.296	37.651	40.788
Brasil	31.423	35.207	40.731
Total	1.021.583	1.088.225	1.219.900

Fonte: FAO (Anualpec 2012 - FNP Consultoria e Agroinformativos) *apud* SEAB-PR(2013)

A casca do ovo é uma rica fonte de sais minerais, servindo como base para desenvolvimento de produtos na indústria cosmética, suplementos alimentares, bases biocerâmicas, fertilizantes, implantes ósseos e dentários e como agente antitártaro em cremes dentais (MURAKAMI, 2006 apud OLIVEIRA *et al.*, 2009).

Devido a sua intrínseca estrutura porosa, alto conteúdo de  $\text{CaCO}_3$  e quantidade em abundância é possível preparar catalisadores heterogêneos ativos a partir da casca de ovo (Wei *et al.*, 2009).

Patil *et al.* (2013) utilizaram a casca de ovo calcinada como catalisador em meio aquoso para o método de condensação Knoevenagel de aldeídos aromáticos com compostos de metileno ativo. O uso das cascas de ovo calcinadas obtidas de fontes naturais renováveis, condições reacionais moderadas, aparato simples sem envolvimento de materiais perigosos qualifica este método como uma abordagem ambientalmente benigna para a condensação de Knoevenagel. O trabalho adiciona um novo catalisador para reações orgânicas e as cascas de ovo calcinadas provaram-se potenciais alternativas para as bases solúveis.

Montilla *et al.* (2005) estudaram a isomerização da lactose a lactulose, utilizando leite ultrafiltrado como fonte de lactose e cascas de ovo como catalisador, como proposta de um meio alternativo para o aproveitamento desse resíduo industrial. A influência da carga de catalisador, concentração da lactose e o pH da isomerização foram estudados. As condições otimizadas de produção da lactulose foram alcançadas a 98 °C, empregando 6 mg/mL de carga de catalisador com 60 minutos de reação.

Diversos trabalhos utilizaram a casca de ovo como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, a exemplo dos realizados por Wei *et al.* (2009) , Khemthong *et al.* (2012) ,Correia (2012) e Correia *et al.*(2014).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Obtenção dos catalisadores**

A dolomita utilizada como catalisador neste trabalho foi adquirida da Itamil Itaoca Minerações, localizada em Fortaleza, Ceará. As cascas de ovo foram obtidas domesticamente.

##### *3.1.1 Preparo e ativação dos catalisadores*

A dolomita foi ativada por calcinação a 800 °C por 2 horas em um forno tipo mufla da EDG equipamentos. As condições utilizadas seguem estudo prévio realizado por Ngamcharussrivichai *et al.* (2007). Este processo acarreta a decomposição dos carbonatos e formação de óxidos CaO e MgO.

As etapas do preparo das cascas de ovo brancas para uso como catalisador consistiram em lavá-las com água quente várias vezes, seguido de secagem em estufa a 100 °C por 2 horas. Em seguida as cascas foram trituradas e peneiradas. Antes do uso nas reações, as mesmas foram calcinadas a 900 °C por 2 horas, obtendo-se assim um pó fino e branco, conforme indicado no trabalho de Correia (2012).

#### **3.2 Caracterizações dos catalisadores**

As amostras de dolomita e das cascas de ovo nas formas natural e calcinada foram analisadas para a determinação de sua composição química (FRX e EDX), identificação de grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), caracterização estrutural (difração de raios X – DRX), morfológica (microscopia eletrônica de varredura - MEV), distribuição de tamanho de partículas e caracterização textural (Isotermas de Adsorção de N<sub>2</sub>). Para avaliar a basicidade dos materiais calcinados foi utilizada a dessorção termoprogramada de CO<sub>2</sub>.

##### *3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)*

A composição química elementar das amostras foi determinada utilizando equipamento de fluorescência de raios X ZSXMini II da Rigaku. As análises foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

##### *3.2.2 Difração de raios X (DRX)*

Com o intuito de observar a estrutura cristalina dos materiais antes e depois dos processos térmicos e desta forma avaliar se houve modificação em suas fases, foram

realizadas medidas em difratômetro modelo DMAXB da Rigaku, usando as seguintes condições de varredura: faixa de  $2\theta$  de 20 a 90 °, com passo de 0,05 ° e aquisição de 1 segundo por passo, em temperatura ambiente e incidência normal. A indexação dos planos cristalográficos foi feita usando-se o banco de dados *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios- X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

### 3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

Para essa análise foi utilizado o equipamento IR-PRESTIGE 21 SHIMADZU FTIR com célula de KBr. A faixa de varredura usada foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 8,0  $\text{cm}^{-1}$ . A técnica foi utilizada para monitorar a transformação nos grupos funcionais durante o processo de calcinação.

### 3.2.4 Análise de tamanho de partícula

De forma a quantificar as alterações no tamanho de partícula dos materiais calcinados em relação aos mesmos em sua forma natural, os catalisadores estudados tiveram sua distribuição de tamanho de partícula determinada com um analisador de tamanho de partículas da Malvern, usando água como dissolvente. As análises foram realizadas no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes da UFC.

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A morfologia dos catalisadores foi investigada através microscopia eletrônica de varredura. As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo INSPECT S50 V, utilizando os seguintes detectores: elétrons secundários (SEI) para investigar a topografia dos materiais e EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios X). O EDX possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. Dentre as vantagens do sistema EDX, destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o zoneamento da composição elementar do material.

Os materiais não condutores de corrente elétrica, como a dolomita e a casca de ovo, para serem analisados no MEV/EDX devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de ouro sobre a superfície do mineral, possibilitando a condução da corrente elétrica. As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

### 3.2.6 Caracterização textural

As análises texturais da dolomita foram realizadas no equipamento Autosorb 1-MP da Quantachrome Instruments. As medidas foram feitas a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e as amostras foram pré-tratadas a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 12 horas em atmosfera de  $\text{N}_2$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de  $\text{CO}_2$ . As análises texturais das cascas de ovo foram realizadas com o equipamento BELSORP MINI-II da marca BEL JAPAN. As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio também foram feitas a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o pré-tratamento das amostras foi realizado a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas com  $\text{N}_2$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados da UFC.

Para todos os materiais a área superficial foi calculada a partir da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa de  $P/P_0$  de 0,01 a 0,50; o volume de poro total e o diâmetro de poro foram determinados de acordo com a isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  usando o modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.2.7 Dessorção termoprogramada de $\text{CO}_2$

Com o intuito de comparar o caráter básico dos materiais empregados, os catalisadores calcinados tiveram sua basicidade estudada por dessorção termoprogramada de  $\text{CO}_2$  (TPD- $\text{CO}_2$ ). Aproximadamente 100 mg de cada amostra foi pré-tratada sob fluxo de hélio a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $60\text{ mL.min}^{-1}$ ). A temperatura reacional foi diminuída para  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e o fluxo de  $\text{CO}_2$  puro ( $60\text{ mL.min}^{-1}$ ) foi subsequentemente introduzido no reator por 30 min. A reação de TPD- $\text{CO}_2$  foi conduzida entre 100 e  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  sobre fluxo de hélio ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e  $30\text{ mL.min}^{-1}$ ) e a quantidade de  $\text{CO}_2$  evoluído foi analisada usando um espectrômetro de massa quadrupolo (Balzer GSB 200 02) equipado com um detector Faraday (0-200 U) que monitorou a massa do  $\text{CO}_2$  (44 U) durante o experimento.

## 3.3 Procedimento reacional

Os testes foram realizados em reator do tipo batelada com agitação, da Parr Instruments, feito em aço inoxidável, com volume útil de 300 mL e capaz de trabalhar com pressões de até 20,7 MPa e temperaturas de até  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . As reações foram realizadas sob atmosfera inerte por fluxo de nitrogênio de 0,5 mL/min, a agitação empregada foi de 200 rpm (medida com auxílio de um tacômetro). De acordo com Perez-Pariente *et al.* (2004) a adição de nitrogênio na mistura é requerida para remover a água formada e

prevenir a excessiva oxidação do glicerol e a desidratação do glicerol a indesejada acroleína.

A Figura 16 representa a unidade reacional utilizada para a síntese dos oligômeros do glicerol.

Figura 16- Unidade reacional para a oligomerização do glicerol



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

### *3.3.1 Avaliação dos parâmetros reacionais*

Foram realizados diversos testes visando a avaliação dos parâmetros reacionais: temperatura, quantidade de catalisador e tempo de reação.

#### *3.3.1.1 Efeito da presença de catalisador e do tratamento térmico sobre a atividade catalítica*

Para avaliar o efeito da presença do catalisador, bem como da calcinação sobre a atividade catalítica da dolomita e da casca de ovo foram realizados os testes apresentados na Tabela 5, com duração de 6 horas, a 245 °C, usando 100 g de glicerol.

Tabela 5 – Condições de avaliação da presença e do tipo do catalisador na reação de oligomerização do glicerol

<b>Teste</b>	<b>Catalisador utilizado</b>	<b>Quantidade de Catalisador (m/m)</b>
A1	-	-
A2	Dolomita natural	2%
A3	Dolomita calcinada	2%
A4	Casca de ovo calcinada	2%

### 3.3.1.2 Avaliação da temperatura da reação

Para medir o efeito da temperatura da reação sobre a produção dos oligômeros do glicerol foram realizados testes com duração de 24 horas, utilizando 100 g de glicerol e 2% de catalisador, nas condições descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições empregadas para avaliação do efeito da temperatura na reação de oligomerização do glicerol

<b>Teste</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
B1	Casca de ovo calcinada	200
B2	Casca de ovo calcinada	220
B3	Casca de ovo calcinada	245
B4	Dolomita calcinada	200
B5	Dolomita calcinada	220
B6	Dolomita calcinada	245

### 3.3.1.3 Avaliação da quantidade de catalisador

Para verificar o efeito da concentração do catalisador sobre a produção dos oligômeros do glicerol foram realizados testes com duração de 24 horas, a 220 °C, com 100 g de glicerol, nas condições descritas na Tabela 7.

A partir da análise dos resultados obtidos nesta etapa selecionou-se o tipo de catalisador e um grupo de condições reacionais de melhor desempenho para a realização de um estudo cinético e avaliação do reuso e da estabilidade do catalisador.

Tabela 7 - Condições empregadas para avaliação do efeito da quantidade do catalisador na reação de oligomerização do glicerol

<b>Teste</b>	<b>Catalisador</b>	<b>Quantidade de Catalisador (m/m)</b>
C1	Casca de ovo calcinada	0,5%
C2	Casca de ovo calcinada	1%
C3	Casca de ovo calcinada	2%
C4	Dolomita calcinada	0,5%
C5	Dolomita calcinada	1%
C6	Dolomita calcinada	2%

### 3.3.2 Estudo cinético

O acompanhamento do desempenho da reação com o tempo foi realizado pela coleta de amostras através de um tubo inserido no meio da massa reacional e de uma válvula de agulha, que permitia a retirada de alíquotas durante a reação sem a abertura do reator. Amostras líquidas foram retiradas nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 horas. Em seguida foram realizadas análises de cromatografia gasosa e de cromatografia de filtração em gel.

### 3.3.3 Reuso e estabilidade

Para estes testes foi reutilizado o catalisador proveniente do estudo cinético, que foi separado da mistura reacional por centrifugação e pesado. Neste teste após a recuperação do catalisador o mesmo foi submetido a um novo ciclo de reações nas mesmas condições utilizadas previamente. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia gasosa e cromatografia de filtração em gel.

## 3.4 Caracterização dos produtos

A identificação e caracterização dos produtos formados foi feita por diferentes técnicas. Ao término de cada teste reacional o catalisador usado e o produto da reação foram separados por decantação e encaminhados para as análises. Foram utilizadas nas caracterizações a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, análise reológica e cromatografia de filtração em gel (GFC). Além destas técnicas, para a quantificação dos oligômeros formados foi utilizada a cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID). A avaliação da ocorrência de



lixiviação do catalisador para o produto reacional foi realizada pelo monitoramento da presença de Ca e Mg nos mesmos, determinada pela técnica de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

#### *3.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)*

Com o objetivo de observar as alterações nos grupos funcionais, o glicerol e os produtos obtidos foram submetidos a análise de infravermelho, seguindo o mesmo procedimento descrito para os catalisadores.

#### *3.4.2 Cromatografia de filtração em gel (GFC)*

A cromatografia de filtração em gel é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho na qual a fase móvel é composta por uma solução aquosa. As análises de GFC foram realizadas com o objetivo de se obter o peso molecular médio dos produtos obtidos experimentalmente.

Para estas medidas utilizou-se um cromatógrafo de exclusão por tamanho da marca Viscotek, equipado com uma pré-coluna SB-G, duas colunas SB803 e SB802 da marca Shodex Pak e um detector refratométrico Viscotek. O sistema de colunas utilizado possibilita a detecção de moléculas com baixo peso molecular (até  $10^5$  Daltons). Como fase móvel utilizou-se uma solução de  $\text{NaNO}_3$  0,1M. Os testes ocorrem a  $40^\circ\text{C}$ , com uma vazão de 0,5 mL/min.

No preparo das amostras para análise, pesou-se aproximadamente 6 mg de amostra do produto que foram dissolvidos em 1 mL de  $\text{NaNO}_3$  0,1M. Para garantir uma boa solubilização, a amostra foi deixada por um dia em repouso. Antes da injeção no cromatógrafo foi feita uma microfiltração da amostra em filtro  $0,45\mu\text{m}$  (Milipore), com o intuito de evitar que partículas sólidas fossem injetadas no equipamento.

Na confecção da curva de calibração, relacionando peso molecular (PM) e volume de retenção (VR), foram usados padrões de polietileno glicol (PEG) da Malvern e de etilenoglicol (Sigma-Aldrich) com os seguintes pesos moleculares: 62,07; 200, 600, 1100, 3500 e 19000 g/mol.

#### *3.4.3 Cromatografia gasosa (GC-FID)*

De acordo com Becker (2012), compostos que contem grupos funcionais tais como as hidroxilas (-OH) são de difícil análise por cromatografia gasosa pois não apresentam volatilidade suficiente, além da possibilidade de interações com os grupos

silanóis remanescentes da fase estacionária ou até mesmo com impurezas do sistema cromatográfico, resultando em baixa resolução, bem como baixa detecção. Logo, precisam passar pelo processo de derivatização, ou seja, a transformação do analito de interesse em um derivado possível de ser analisado. A derivatização é a substituição de grupos ativos das funções químicas por grupamentos mais apolares que não apresentem a característica de formação de ligações de hidrogênio. Essa substituição resulta em modificações da estrutura química do analito e também do perfil de fragmentação do mesmo, possibilitando assim a análise por GC. A sililação é o método mais comumente utilizado na derivatização de compostos orgânicos que possuem hidrogênio ativo, sendo que compostos do tipo trimetilsilil (TrMSi) são os derivantes mais utilizados.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, as amostras passaram por sililação conforme procedimento apresentado por Moreno-Tost *et al.* (2014). Uma alíquota de 60 mg da mistura reacional foi dissolvida em piridina seca (Sigma-Aldrich), e em seguida 150  $\mu$ L desta dissolução são adicionados a 150  $\mu$ L do agente sililante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), esta nova mistura foi então dissolvida em piridina. A solução foi envelhecida em estufa a 60 °C por uma hora.

Para a análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent com detector por ionização de chama (GC-FID) equipado com uma coluna DB-5 (5% Fenil e 95 % Dimetil polissiloxano, de 20m x 0,18 mm x 0,40  $\mu$ m), rampa de aquecimento de 80 °C – 1 °C/min – 100 °C – 25 °C/min – 300 °C (5 min), temperatura do injetor de 80 °C e temperatura do detector de 280 °C.

Os valores de conversão de glicerol mostrados neste trabalho foram calculados pela Equação 1:

$$C \text{ (em \%molar)} = \frac{n_0 - n_f}{n_0} 100 \quad (1)$$

Em que  $n_0$  representa o número de mols inicial de glicerol e  $n_f$  o número de mols finais de glicerol.

De acordo com Martin e Richter (2011) a seletividade referente ao diglicerol e ao triglicerol é um termo frequentemente não compreendido a rigor, simplesmente expressando-se a distribuição de isômeros no produto líquido (em % massa ou molar). De fato, a seletividade dos oligômeros do glicerol é dada pela Equação 2.

$$S(\text{em \%molar}) = \frac{n_d v_g}{n_o - n_f v_d} 100 \quad (2)$$

Em que  $n_d$  é o número de mols do oligômero,  $v_g$  e  $v_d$  são coeficientes estequiométricos da reação. No caso do diglicerol, a reação acontece de acordo com a Equação 3.



Os valores de rendimento foram calculados através da Equação 4.

$$R(\text{em \% molar}) = \frac{c \sum S}{100} \quad (4)$$

Onde C é a conversão e S é a seletividade.

As curvas de calibração do glicerol e dos produtos foram obtidas pela leitura de amostras com massas de 40, 60, 80 e 100 mg.

#### 3.4.4 Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A determinação do teor de Ca e Mg nos produtos foi feita em um ICP-OES da marca Thermo Fischer Scientific (modelo iCAP 6000). Para a construção da curva de calibração utilizou-se padrão aquoso multielementar de Ca e Mg, dissolvido em solução de 2 % de HNO<sub>3</sub>. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da Universidade Federal do Ceará. Os parâmetros instrumentais para a análise são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros instrumentais para a determinação de Ca e Mg por ICP-OES

Parâmetro	Valor
Potência da fonte de radiofrequência	1300 W
Fluxo do nebulizador	0,7 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo do gás auxiliar	1,5 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo do gás do plasma	15 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo de introdução da amostra	1,0 mL.min <sup>-1</sup>
Número de réplicas	5

#### 3.4.5 Reologia

Para a determinação da viscosidade dinâmica dos diferentes produtos obtidos e do glicerol foi utilizado um viscosímetro da marca Brookfield (Modelo DV-III ULTRA). O equipamento mede a viscosidade de fluidos através da taxa de cisalhamento (*Shear Rate*).

O instrumento é equipado com cilindros de diâmetros diferentes (*spindles*) selecionados conforme a viscosidade do fluido. Neste trabalho foi utilizado o cilindro de diâmetro externo de 9,39 mm e 24,23 cm de comprimento (*Spindle 34*).

O viscosímetro foi acoplado a um banho termostático, permitindo assim mensurar a viscosidade dos produtos a 40 °C, com precisão na temperatura de 0,5 °C. Para a realização das análises reológicas foram utilizados 11 mL de amostra, as quais foram submetidas a estabilização de temperatura por 15 minutos. Com o objetivo de observar o comportamento reológico do material, em cada ensaio foi variada a taxa de cisalhamento aplicada.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

##### 4.1.2.1 Casca de ovo

Os resultados das análises de Fluorescência de Raios X para as cascas de ovo em percentual mássico estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados de FRX das cascas de ovo

<b>Amostra</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Sr (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>Al (%)</b>	<b>K (%)</b>	<b>P (%)</b>
Casca de ovo branca	98,71	0,45	0,22	0,09	0,09	0,41
Casca de ovo branca calcinada	99,24	0,36	-	-	0,06	0,33

O material nas suas formas natural e calcinada é composto majoritariamente por cálcio (98,71 % e 99,24 % respectivamente), com pequenas quantidades de outros elementos (Sr, K, P, etc.).

##### 4.1.2.2 Dolomita

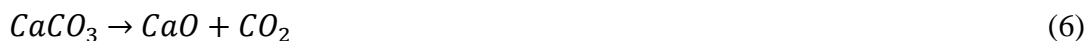
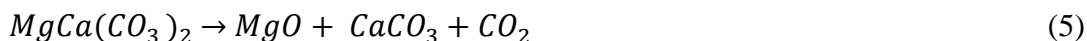
A composição química elementar realizada por fluorescência de raios X indicou que a dolomita utilizada é composta majoritariamente por cálcio e magnésio (81,28 % e 15,3%), apresentando ainda pequenas quantidades de outras impurezas, como ferro, alumínio e silício. A calcinação não acarretou alteração significativa na composição elementar do material. Estes resultados estão apresentados na Tabela 10, em percentual de massa.

Tabela 10 - Resultados de FRX da dolomita

<b>Amostra</b>	<b>Ca (%)</b>	<b>Mg (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Si (%)</b>	<b>Al (%)</b>
Dolomita Natural	81,28	15,30	1,27	1,51	0,36
Dolomita Calcinada	80,73	16,34	1,43	1,14	0,17

A esterificação do glicerol, na ausência de solvente, para produção de di- e triglicerol é favorecida por catalisadores básicos. Dada a basicidade dos metais alcalinos terrosos (Ca e Mg), o resultado da análise sugere que a dolomita, após decomposição de

seus carbonatos pela calcinação, formando óxidos de cálcio e magnésio (equações 5 e 6) possa apresentar alta atividade para esta reação.



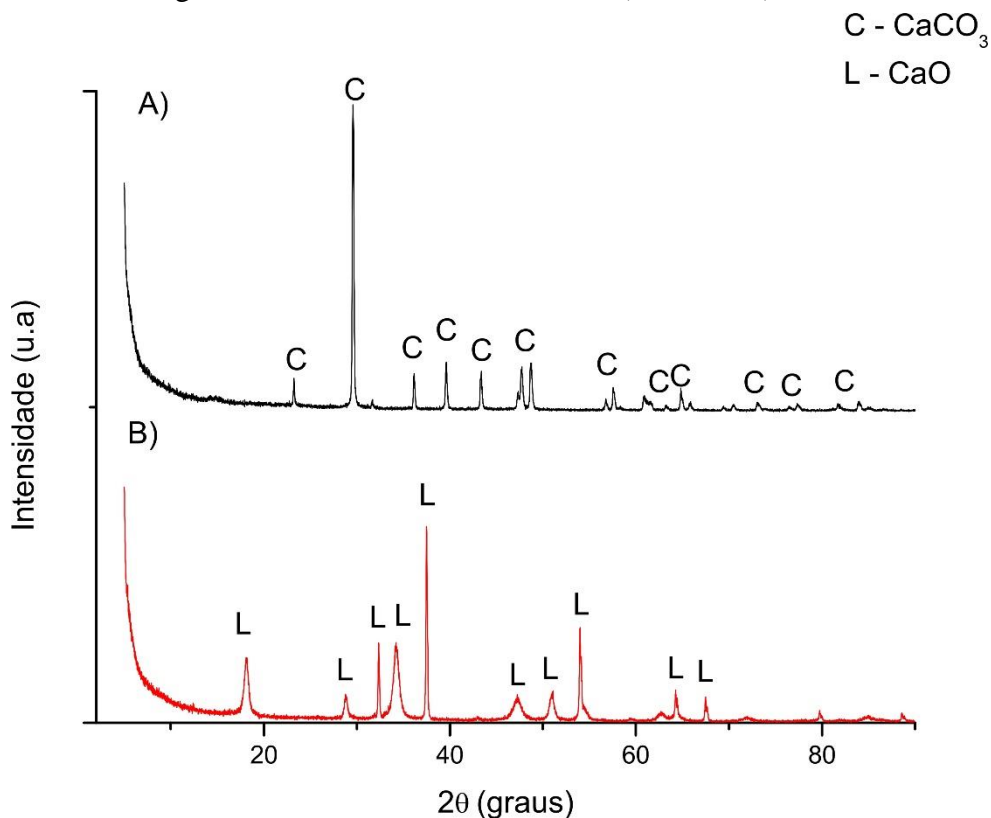
O alto teor de cálcio encontrado na casca de ovo é um indicativo de que o material também pode ser empregado no processo de oligomerização do glicerol.

#### 4.1.2 Difração de raios X (DRX)

##### 4.1.2.1 DRX das cascas de ovo

A Figura 17 mostra os difratogramas das cascas de ovo nas formas natural e calcinada.

Figura 17 - Difratogramas de raios X: casca de ovo A) natural B) calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

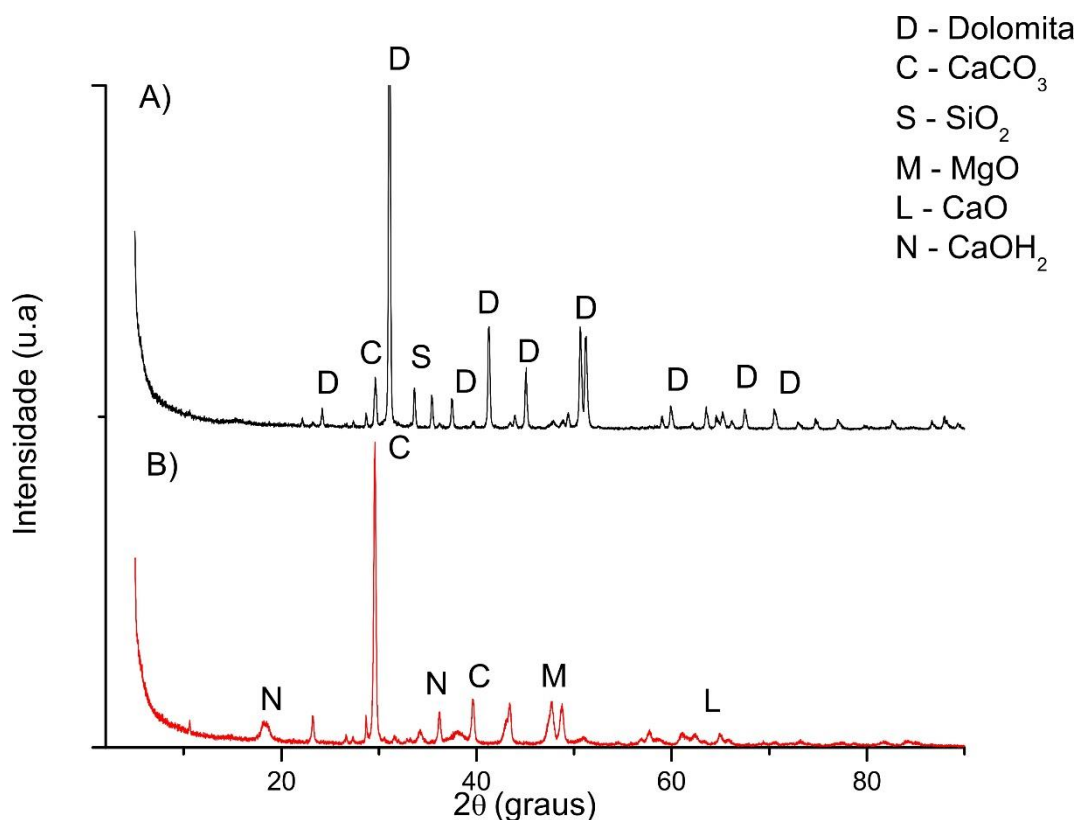
Observam-se na casca de ovo natural picos de difração referentes ao  $\text{CaCO}_3$  (em 23,36 ;31,52; 36,17; 39,57; 43,30; 47,51; 48,86; 56,84; 57,71; 60,88 e 65,06). Com o processo térmico (900 °C por 2 horas) observa-se na casca de ovo calcinada o

aparecimento de picos mais definidos, referentes ao CaO (em 18,40; 28,95; 32,27; 34,37; 37,89; 47,02; 50,88; 54,39; 64,23 e 67,56). Segundo Khemthong *et al.* (2012) esta modificação é um indicativo de que a amostra calcinada foi bem cristalizada durante o processo de tratamento térmico.

#### 4.1.2.2 DRX da dolomita

A Figura 18 apresenta os difratogramas da dolomita nas formas natural e calcinada.

Figura 18 - Difratogramas de raios X: dolomita A) natural B) calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

O material natural (Figura 18A) exibiu picos em 29,6° e 30,9°, característicos da reflexão da calcita e da dolomita, respectivamente, evidenciando que a rocha originária se compõe de uma mistura de dolomita e calcita. Foi também identificado um pico característico do quartzo (SiO<sub>2</sub>) em 33,58°. Picos menos intensos entre 35-55° são consistentes com os da dolomita (37,79°; 41,2°; 45,29°; 50,74°; 60,27°; 67,77°; 70,82°) conforme Wilson *et al.* (2008); Gunasekaran e Anbalagan (2007) e Marques (2012).

Dada a calcinação, os picos característicos da dolomita e calcita são perdidos (Figura 18B), o que leva ao surgimento de novas fases cristalinas, que podem ser

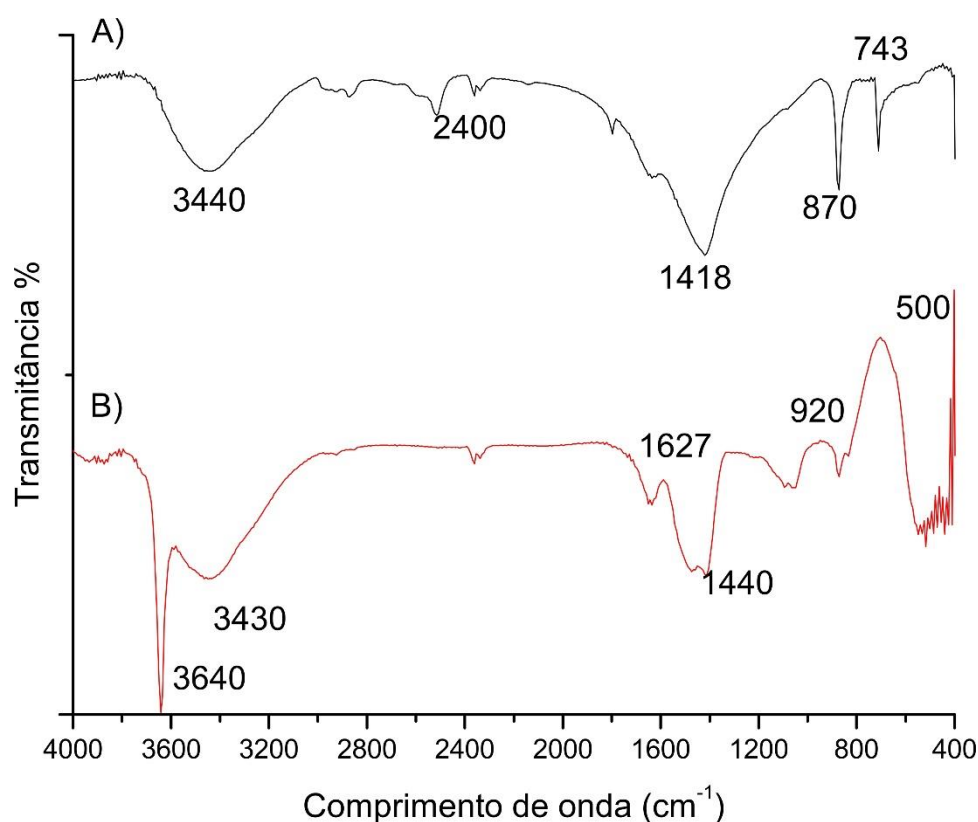
atribuídas ao  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $18,52^\circ$ ; e  $36,1^\circ$ ),  $\text{CaCO}_3$  ( $29,67^\circ$  e  $39,88^\circ$ ),  $\text{MgO}$  ( $48,47^\circ$ ) e  $\text{CaO}$  ( $64,68^\circ$ ) em concordância com o observado por Shahraki e colaboradores (2009), que submeteram a dolomita a um tratamento térmico similar.

#### 4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

##### 4.1.3.1 FTIR das cascas de ovo

Os espectros de Infravermelho das cascas de ovo nas formas natural e calcinada são apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Espectros de infravermelho das cascas de ovo A) natural B) calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Na casca de ovo natural (Figura 19A) houve o aparecimento de uma banda em torno de  $3440\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento de hidroxilas correspondente a presença de umidade no material, a banda em torno de  $1418\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de  $(-\text{CO}_3^{2-})$  e se deve à quimissorção de  $\text{CO}_2$  na superfície contendo  $\text{Ca(OH)}_2$ . Conforme Tsai *et al.* (2006) as bandas em torno de  $870\text{ cm}^{-1}$  e  $743\text{ cm}^{-1}$  podem ser associadas com deformações nos modos no plano e fora do plano respectivamente,



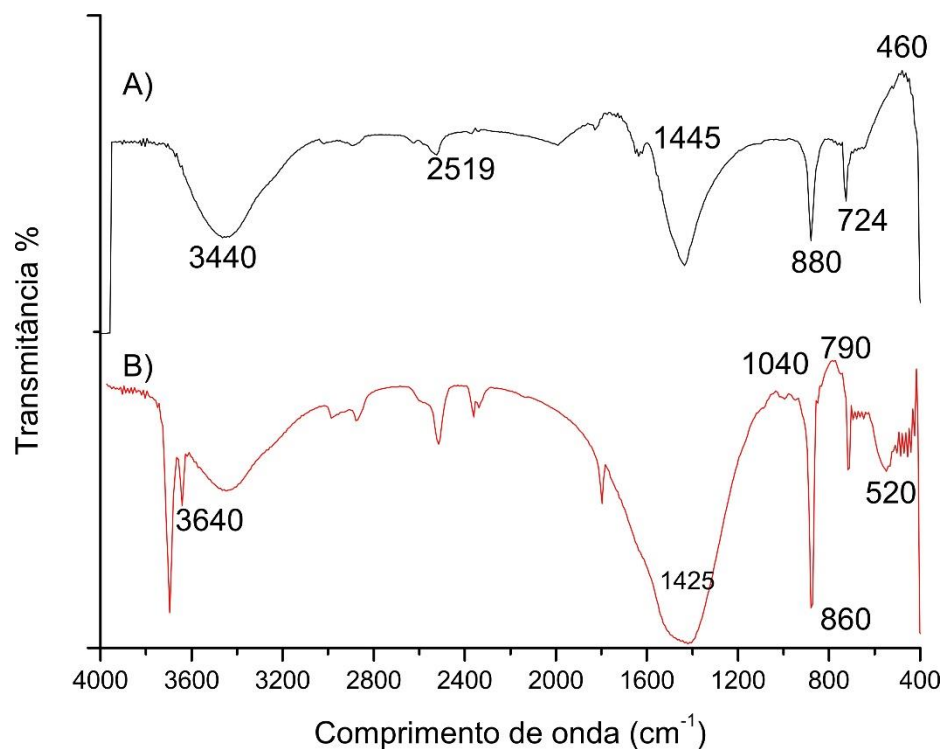
na presença de  $\text{CaCO}_3$ , tal fato está em concordância com os resultados obtidos com a difração de raios X.

Enquanto que na casca de ovo calcinada (Figura 19B), ocorre o aparecimento de picos em torno de  $3640\text{ cm}^{-1}$  e  $3430\text{ cm}^{-1}$ , os quais são atribuídos ao estiramento de ( $-\text{OH}$ ) em  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, em concordância com o observado por Correia (2012) e Patil *et al.* (2013), indicando a absorção de água no  $\text{CaO}$  presente. De acordo com Correia (2012) as bandas que aparecem em torno de  $1627\text{ cm}^{-1}$ ,  $1440\text{ cm}^{-1}$  e  $920\text{ cm}^{-1}$  estão associadas com o alongamento de  $\text{CO}_3^{2-}$  devido a quimissorção de  $\text{CO}_2$  sobre a superfície do material. As bandas em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  estão associadas a ligação  $\text{Ca-O}$ , conforme Tangboriboon *et al.* (2012).

#### 4.1.3.2 FTIR da Dolomita

Os espectros de infravermelho da dolomita nas formas natural e calcinada são apresentados na figura 20.

Figura 20 - Espectros de Infravermelho A) dolomita natural B) dolomita calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

O espectro da dolomita natural (Figura 20A) continha as principais bandas de absorção da dolomita em 2519, 1445, 880 e  $729\text{ cm}^{-1}$ . As amostras têm bandas intensas

(em torno de  $3440\text{ cm}^{-1}$ ) que de acordo com Shahraki *et al.* (2009) estão relacionadas com a presença de água absorvida. As bandas fracas em  $1040$ ,  $790$ ,  $525$  e  $460\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de vibrações Si-O da fase de silicato (SHAHRAKI *et al.*, 2009). Também é visível uma banda fraca em torno de  $465\text{ cm}^{-1}$  devida ao quartzo (SHAHRAKI *et al.*, 2009; GUNASEKARAN e ANBALAGAN, 2007). As bandas de silicato são prováveis indicativos do teor de fase silicato na amostra, o que está de acordo com os dados da análise química via fluorescência de raios X.

As bandas características da dolomita foram deslocadas para  $720$ ,  $860$  e  $420\text{ cm}^{-1}$  no espectro da dolomita calcinada (figura 20B), demonstrando transformação estrutural da dolomita a calcita. Há também o surgimento de um pico em  $450\text{ cm}^{-1}$  devido à formação de óxido de magnésio. Segundo Shahraki *et al.* (2009) e Wilson *et al.* (2008) a estreita banda observada em torno de  $3640\text{ cm}^{-1}$  e a banda em torno de  $1425\text{ cm}^{-1}$  no espectro da dolomita calcinada decorrem da formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , em concordância com os dados levantadas pelos difratogramas de raios X.

#### 4.1.4 Análise de tamanho de partícula

##### 4.1.4.1 Cascas de ovo

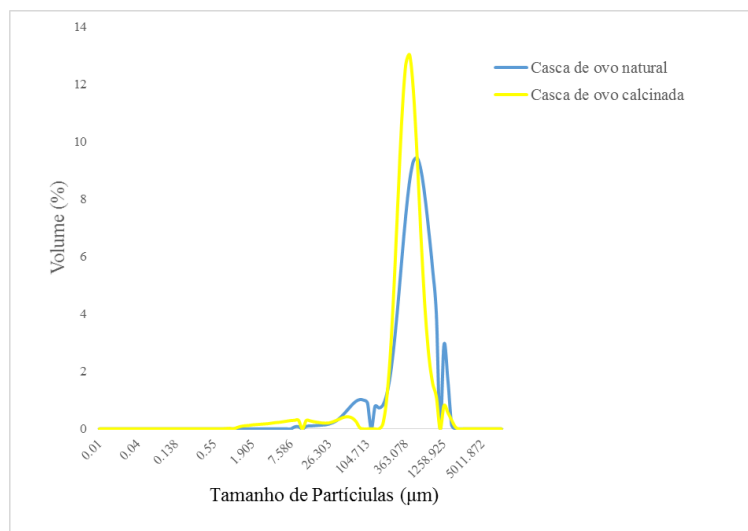
Os dados relativos a análise de tamanho de partícula das cascas de ovo nas formas natural e calcinada estão resumidos na Tabela 11 e na Figura 21.

Tabela 11 - Análise de tamanho de partícula da casca de ovo nas formas natural e calcinada

Amostra	Uniformidade	D <sub>10%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>médio</sub> ( $\mu\text{m}$ )
Casca de ovo natural	0,49	176,21	534,24	1068,12	587,76
Casca de ovo calcinada	0,42	228,71	426,61	751,05	463,87

Com o tratamento térmico houve ligeira redução da uniformidade do material (de 0,49 para 0,42), aumento de diâmetro da população de finos (D<sub>10%</sub>) de  $176,21\text{ }\mu\text{m}$  para  $228,71$  e acentuadas reduções de D<sub>50%</sub> (de  $534,24$  para  $426,61\text{ }\mu\text{m}$ ) e D<sub>90%</sub> ( $1068,12$  para  $751,08\text{ }\mu\text{m}$ ). O diâmetro médio de partículas reduziu-se em aproximadamente 21%. De acordo com Cho *et al.* (2009), partículas com tamanhos superiores a  $1000\text{ }\mu\text{m}$  podem ser atribuídas a agregação de partículas durante a calcinação.

Figura 21 - Distribuição de tamanho de partícula da casca de ovo nas formas natural e calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

#### 4.1.4.2 Dolomita

Os resultados da análise de tamanho de partícula estão apresentados na Tabela 12 e na Figura 22.

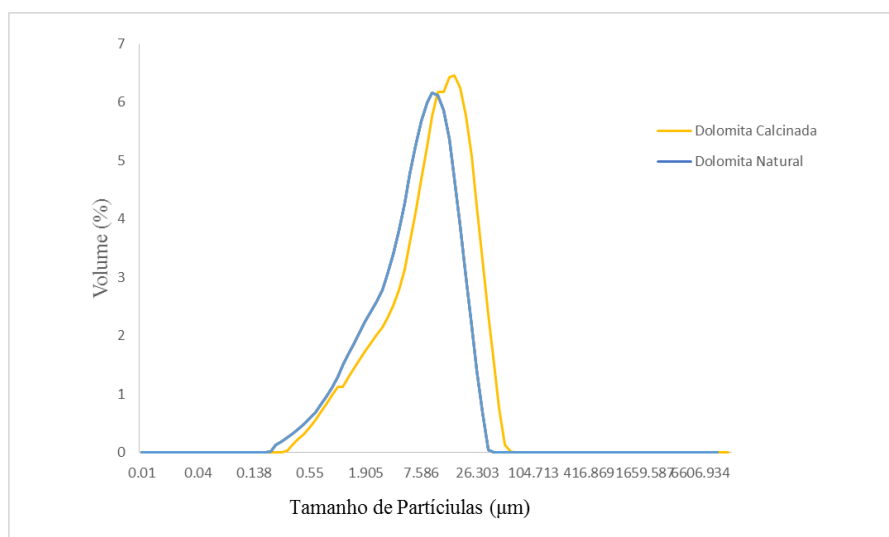
Tabela 12- Análise de tamanho de partícula da dolomita nas formas natural e calcinada

Amostra	Uniformidade	D <sub>10%</sub> ( µm)	D <sub>50%</sub> ( µm)	D <sub>90%</sub> ( µm)	D <sub>médio</sub> ( µm)
Dolomita natural	0,77	1,84	10,27	27,35	12,71
Dolomita calcinada	0,74	1,96	11,07	28,23	13,38

A faixa de granulometria da dolomita natural apresentou diâmetro médio de ~ 10µm. O D<sub>10%</sub> foi representado por partículas muito finas, menores que 1,84 µm. Os resultados mostraram que a calcinação aumentou ligeiramente o diâmetro médio de partículas do catalisador bem como reduziu sua uniformidade (Figura 22). De acordo com os dados de distribuição de tamanho de partículas apresentado na Tabela 12, verifica-se que na granulometria utilizada da dolomita, o aumento de diâmetro médio e relativo durante a calcinação a 800°C em forno não é tão expressivo, sendo a principal consequência da fratura de partículas o aumento de diâmetro da população de finos

( $D_{10\%}$ ). Segundo Souza e Bragança (2013) o aumento da população de finos, é importante no sentido de aumentar a área de superfície reativa da partícula.

Figura 22 - Distribuição de tamanho de partícula da dolomita nas formas natural e calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

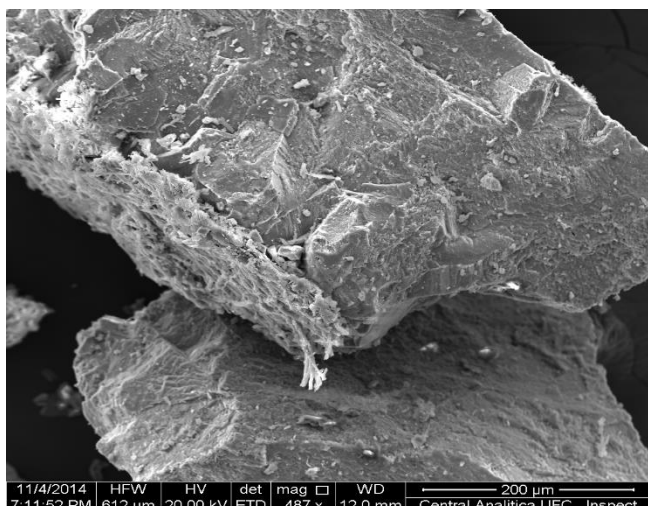
#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

##### 4.1.5.1 MEV e EDX da casca de ovo

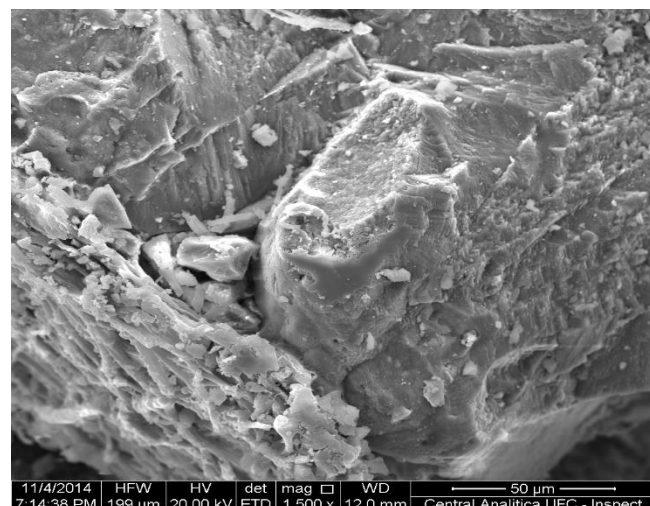
O estudo morfológico dos materiais utilizados como catalisadores neste trabalho foi feito através de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 23 e 24 apresentam os resultados para a casca de ovo nas formas natural e calcinada. A casca de ovo natural apresenta superfície irregular, com distribuição de partículas heterogênea, não possuindo estrutura porosa bem definida. Com o processo térmico, 900 °C por 2 horas (Figura 24) observa-se que o material passa a possuir uma distribuição de partículas mais homogênea.

A partir do mapeamento químico obtido com a técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) representado nas figuras 25 e 27 observa-se que os materiais apresentam distribuição homogênea de Ca e O em sua superfície, referentes ao  $\text{CaCO}_3$  para a casca de ovo natural e ao  $\text{CaO}$  para a casca de ovo calcinada (conforme os resultados de DRX e FTIR), enquanto que Mg e Si estão dispersos heterogeneamente em suas superfícies. Os espectros de EDX da casca de ovo natural e da calcinada estão representados nas Figuras 26 e 28, estando em concordância com os resultados obtidos por FRX, mostrando uma composição predominante de Ca, com pequenas quantidades de Mg, Si, e Al.

Figura 23 - Microscopias casca de ovo natural A) Com ampliação de 497x B) com ampliação de 1500x



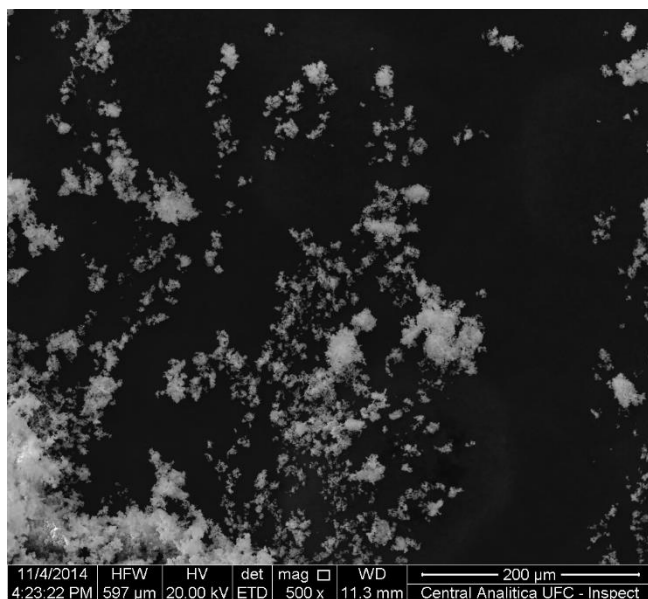
A



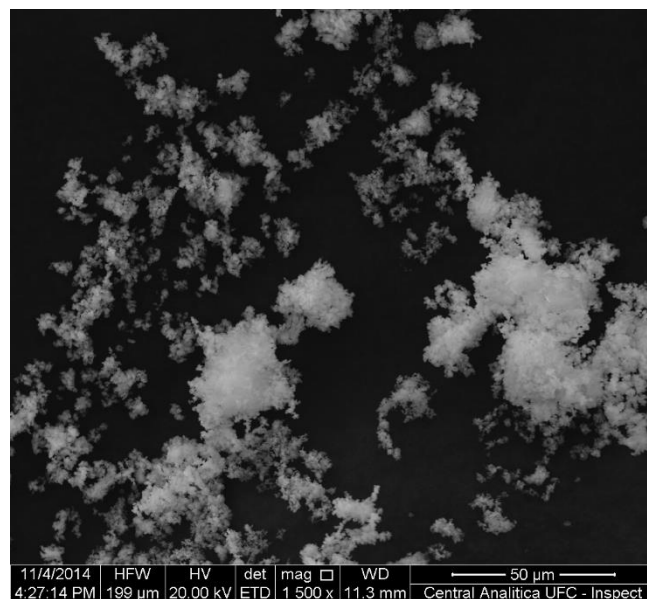
B

Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 24 - Microscopias casca de ovo calcinada A) Com ampliação de 500x B) com ampliação de 1500x



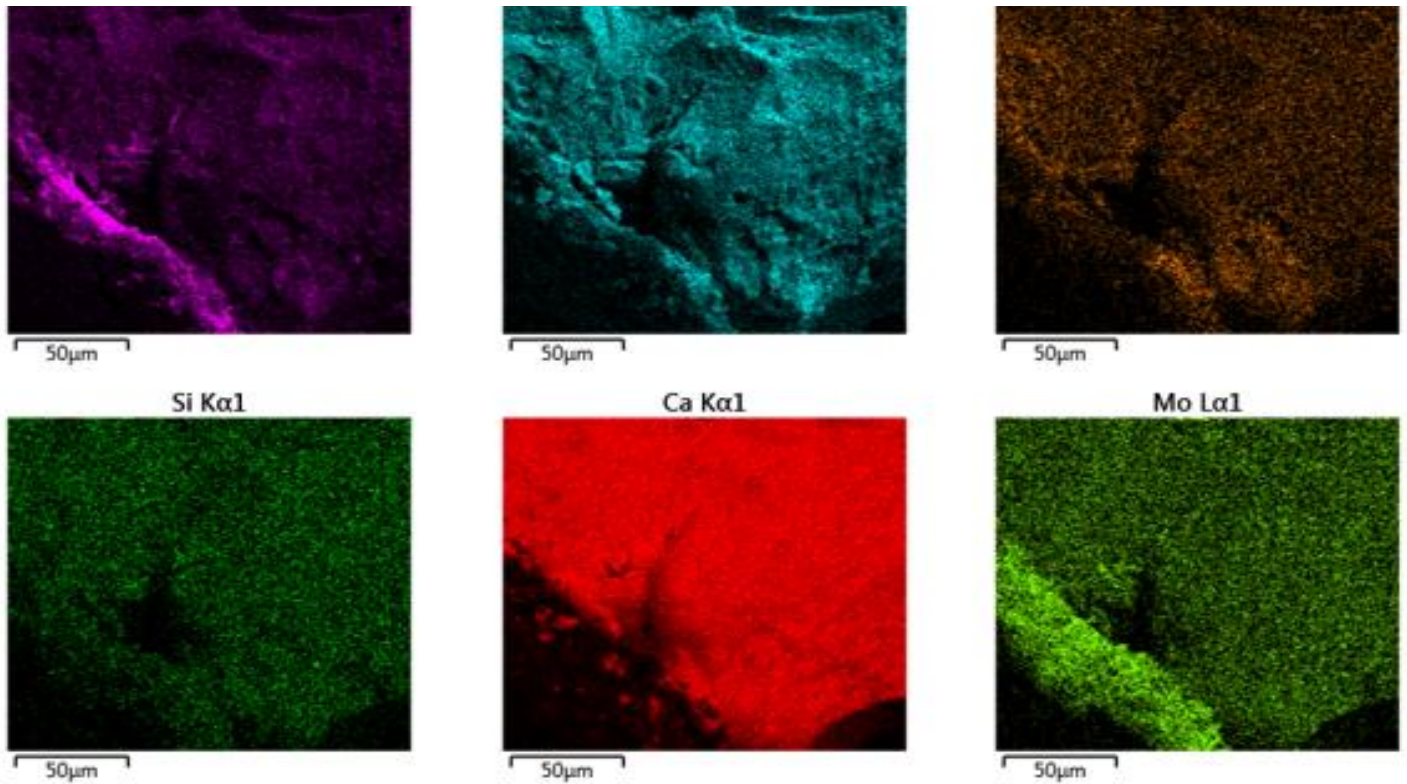
A



B

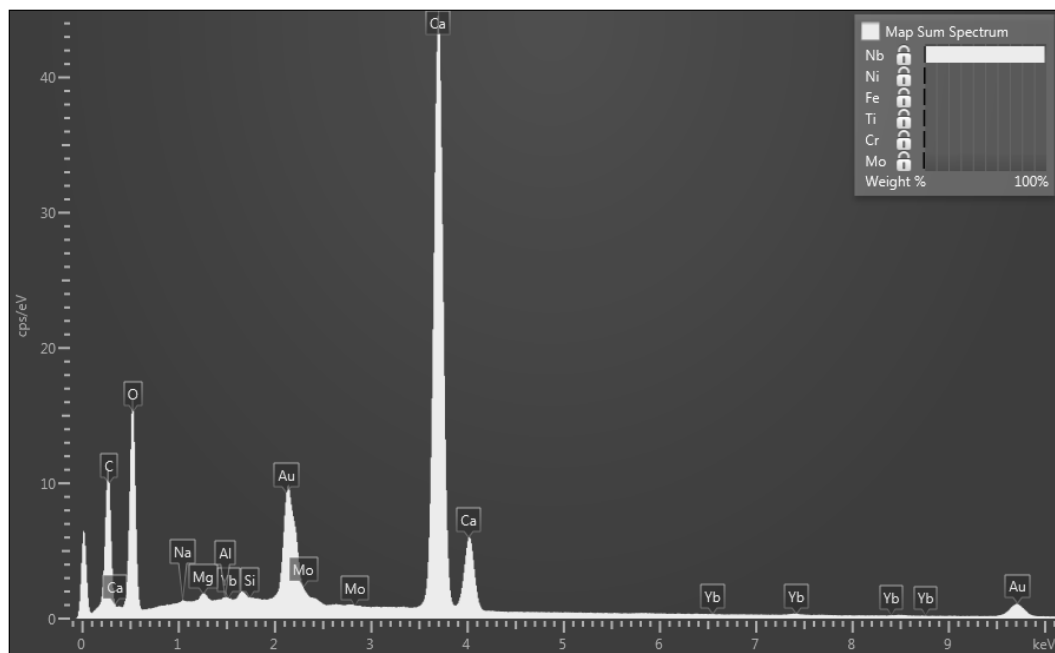
Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 25 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e C na casca de ovo natural



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

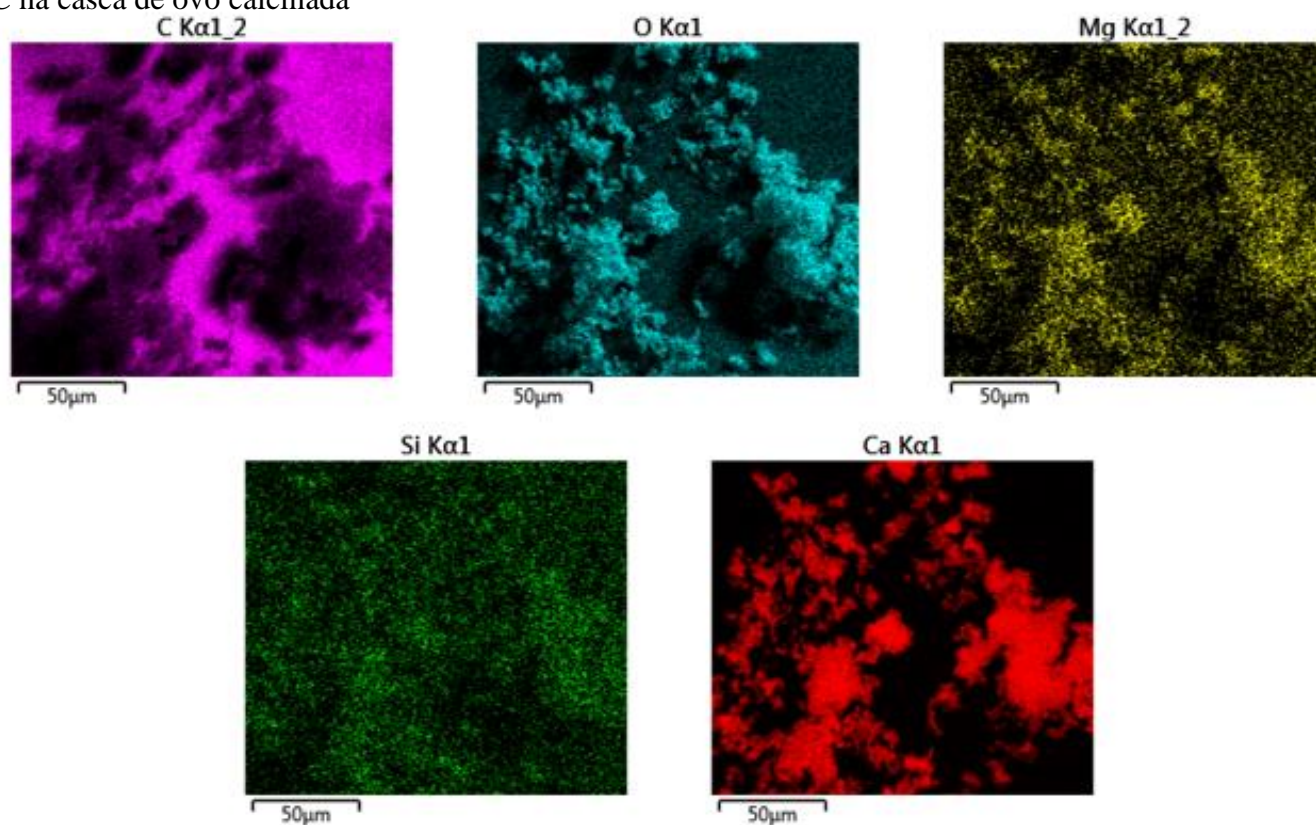
Figura 26 - Espectro de EDX da casca de ovo natural



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

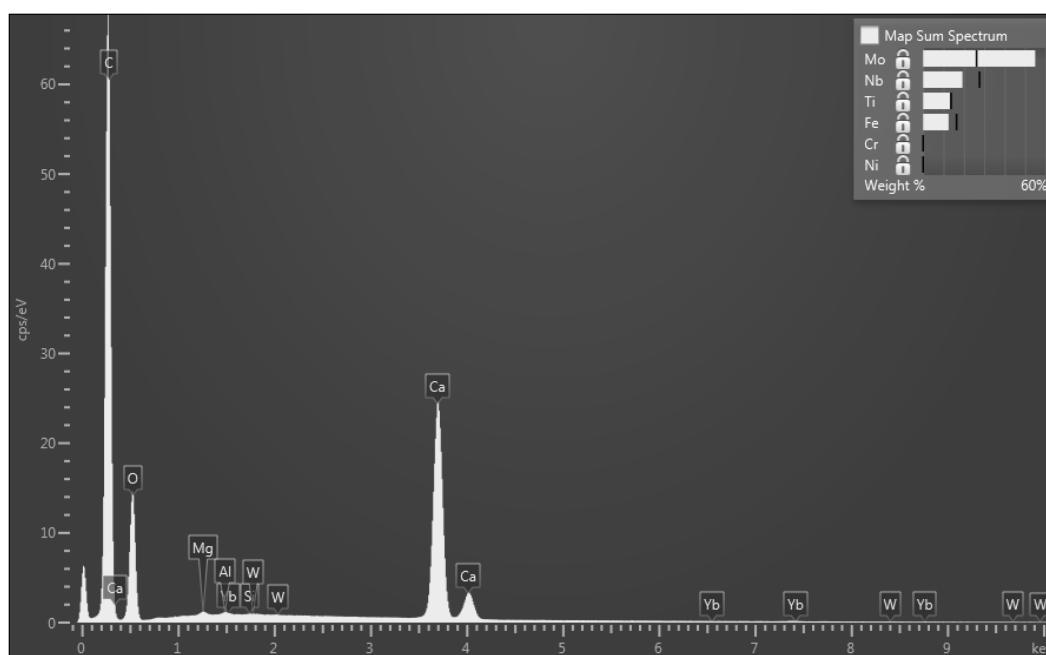


Figura 27 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e C na casca de ovo calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 28 - Espectro de EDX da casca de ovo calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

#### 4.1.5.2 MEV e EDX da dolomita

As Figuras 29 e 30 mostram os resultados para o material dolomítico nas formas natural e calcinada.

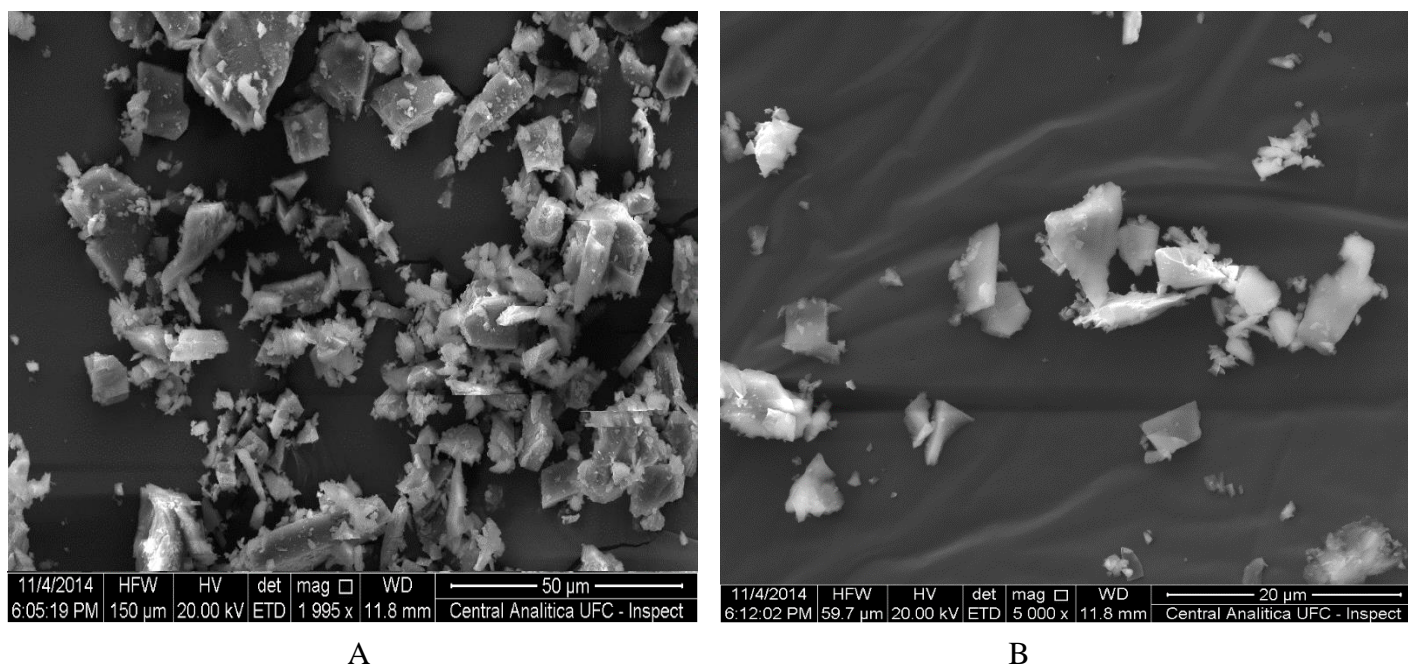
Observa-se na Figura 29 que a dolomita natural apresenta superfície lisa e irregular, com tamanhos de partícula heterogêneos. Com o processo térmico (Figura 30) observa-se que o material passa a apresentar certa rugosidade, bem como há uma maior quantidade de partículas finas. Na Fig.30A pode-se observar a maior quantidade de finos devido a menor resistência mecânica, quando comparado com a dolomita (Fig. 29A), fato compatível com as análises de tamanho de partícula. O aumento da rugosidade ocorre em decorrência da decomposição dos grupos carbonato, liberando  $\text{CO}_2$  concomitantemente com a formação de pequenos poros, em concordância com o observado por Ngamcharussrivichai *et al.* (2010).

O mapeamento químico obtido com a técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) representado nas figuras 31 e 33 revela que tanto o material na forma natural quanto aqueles na forma calcinada apresentam distribuição homogênea de Ca e Mg em sua superfície, enquanto que o Si apresenta distribuição heterogênea.

Os espectros de EDX da dolomita natural e da calcinada estão representados nas figuras 32 e 34, os mesmos estão em concordância com os resultados obtidos por FRX, mostrando uma composição predominante de Ca e Mg, com pequenas quantidades de Si, Fe e Al.

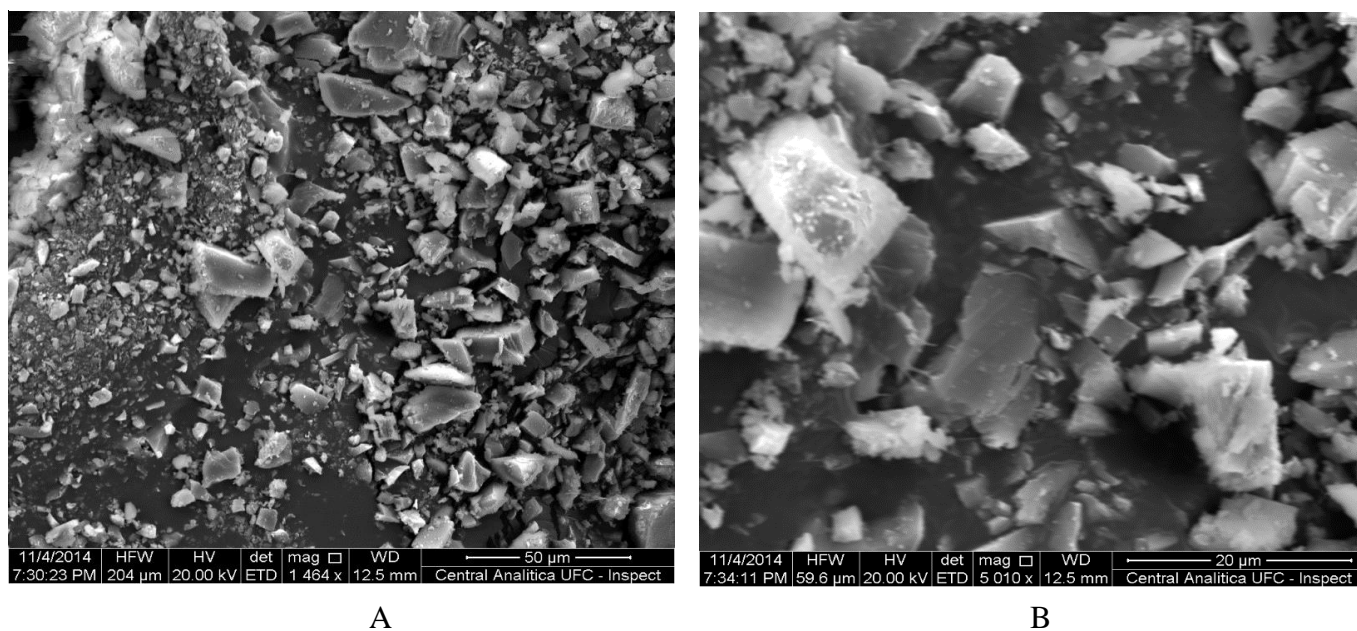


Figura 29 - Microscopias Dolomita Natural A) Com ampliação de 1995x B) com ampliação de 5000x



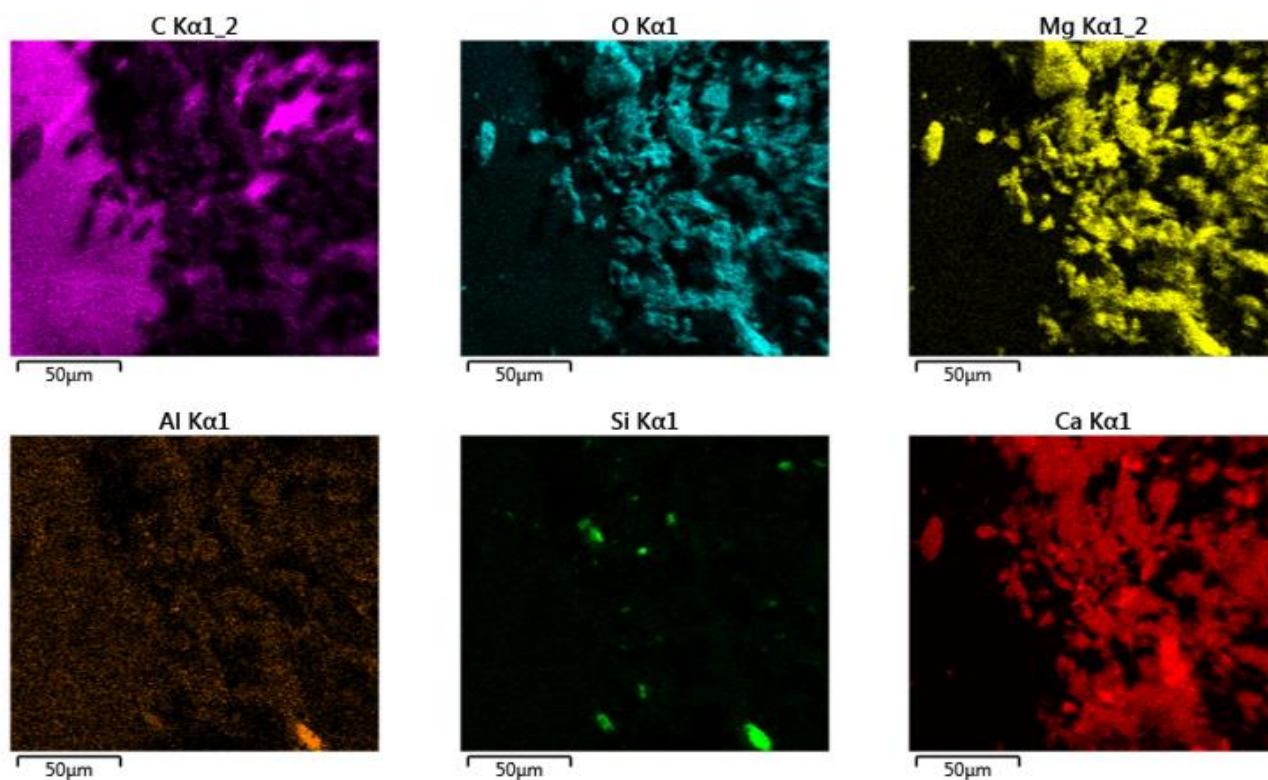
Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 30 - Microscopias Dolomita Calcinada C) Com ampliação de 1464x D) Com ampliação de 5010x



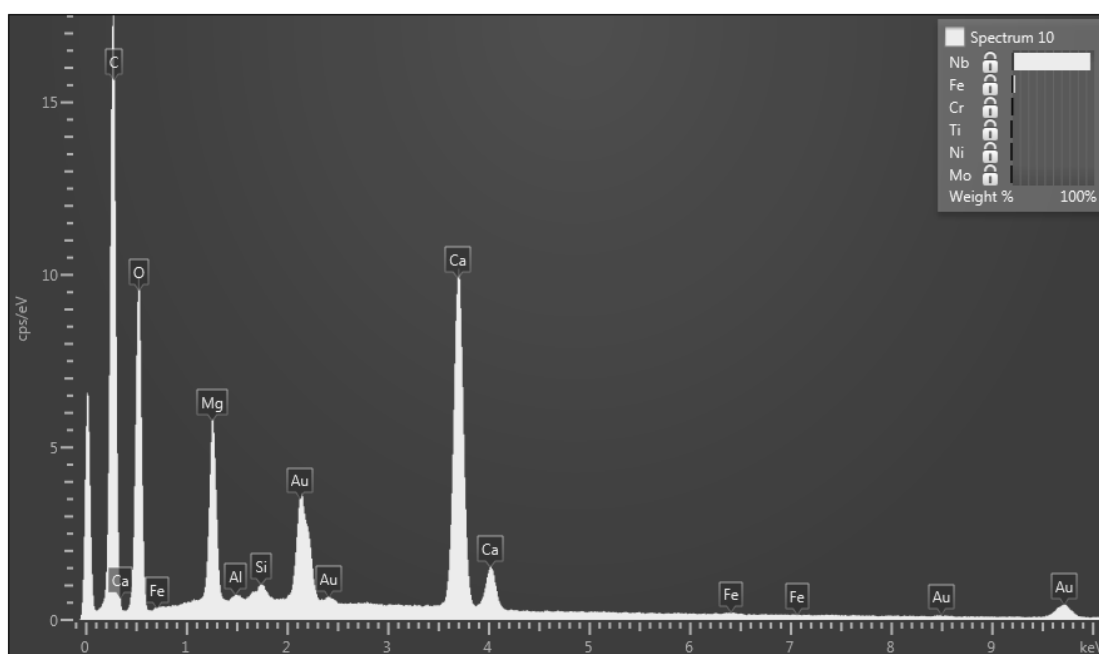
Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 31 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si, Al e Ca na dolomita natural



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

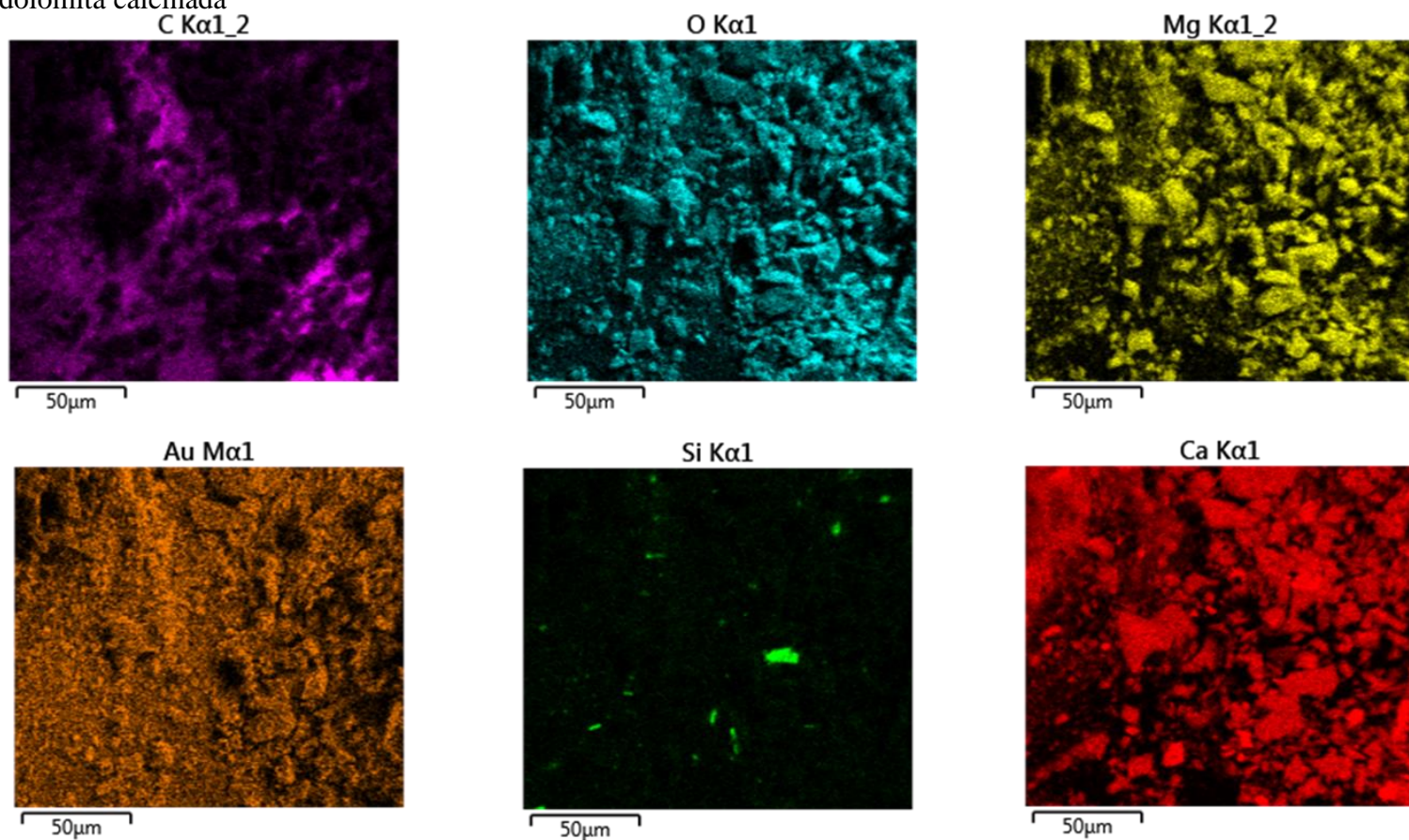
Figura 32 - Espectro de EDX da dolomita natural



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

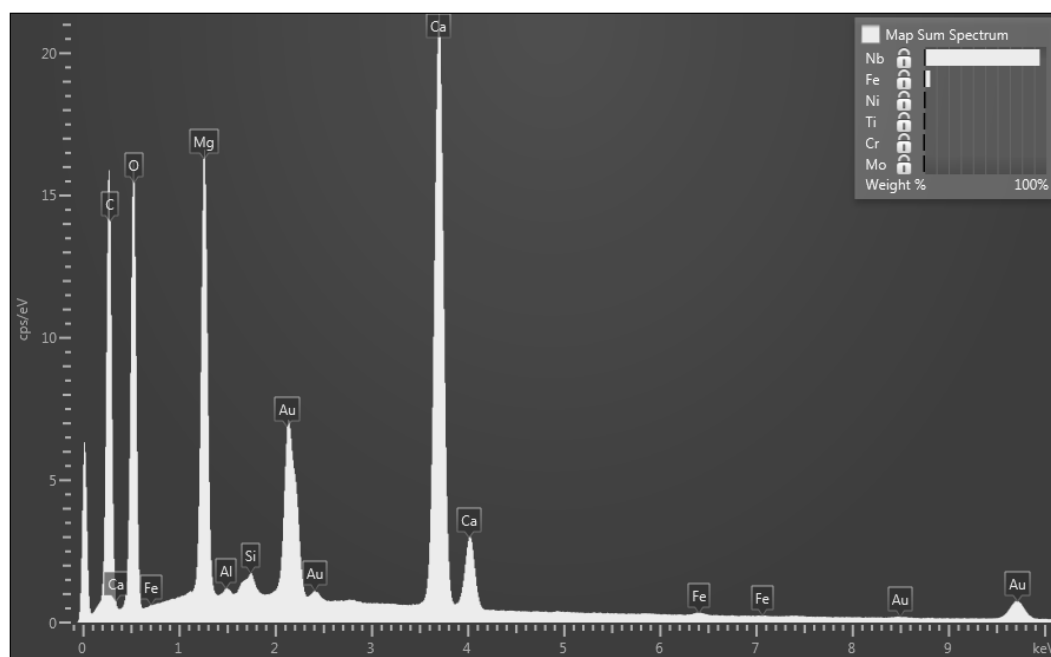


Figura 33 - Mapa químico obtido com EDX mostrando a distribuição dos elementos C, O, Mg, Au, Si e Ca na dolomita calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Figura 34 - Espectro de EDX da dolomita calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

#### 4.1.6 Propriedades texturais

##### 4.1.6.1 Casca de ovo

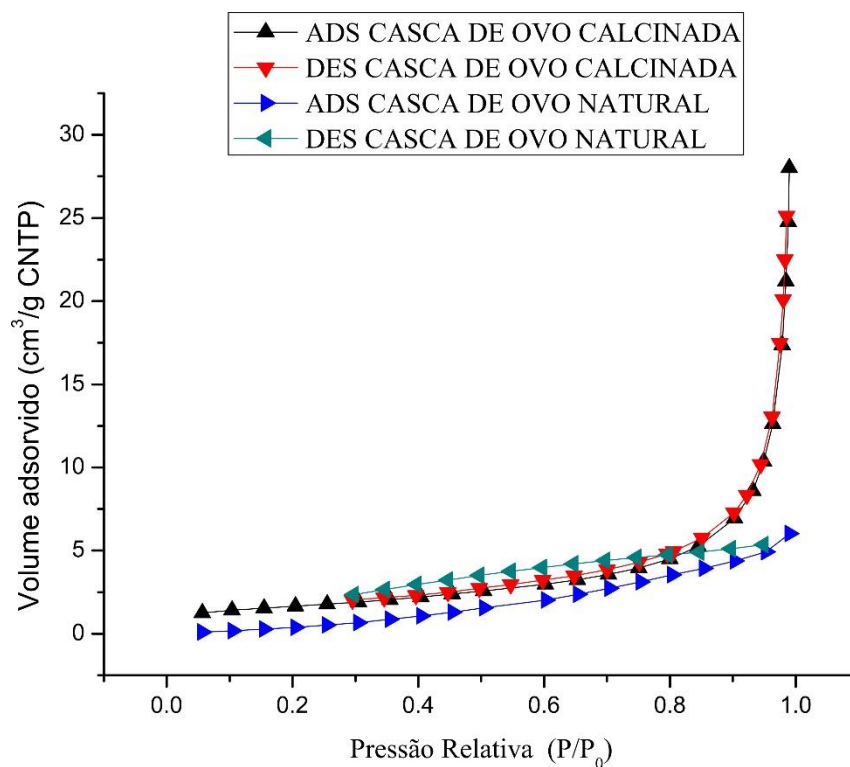
A Tabela 13 apresenta a área superficial calculada por BET, o volume de poros e o diâmetro de poros (calculados pelo método BJH) para as cascas de ovo nas formas natural e calcinada. O tratamento térmico acarretou na diminuição da área superficial, diminuição do diâmetro de poros e aumento do volume de poros.

Tabela 13 - Propriedades texturais da casca de ovo nas formas natural e calcinada

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{P.Ad}$ ( $cm^3 g^{-1}$ ) - BJH	$D_{P.Ad}$ (nm) - BJH
Casca de ovo natural	7,31	0,01	1,86
Casca de ovo calcinada	5,71	0,04	1,64

A figura 35 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do material nas formas natural e calcinada.

Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção da casca de ovo nas formas natural e calcinada



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio do material calcinado é de tipo II (baseada na classificação da IUPAC), típica de sólidos não porosos, caracterizada pela baixa inclinação na região central da isoterma e curva de dessorção praticamente sobrepondo-se a curva de adsorção. Os baixos valores de área superficial e volume de poros total são consistentes com as análises de MEV, observa-se ainda significativo aumento no volume adsorvido de nitrogênio do material calcinado, o que sugere que houve criação de poros. Os resultados estão em concordância com o observado por , Khemthong *et al.* (2012), Tsai *et al.* (2006) e Witoon, (2011).

#### 4.1.6.2 Dolomita

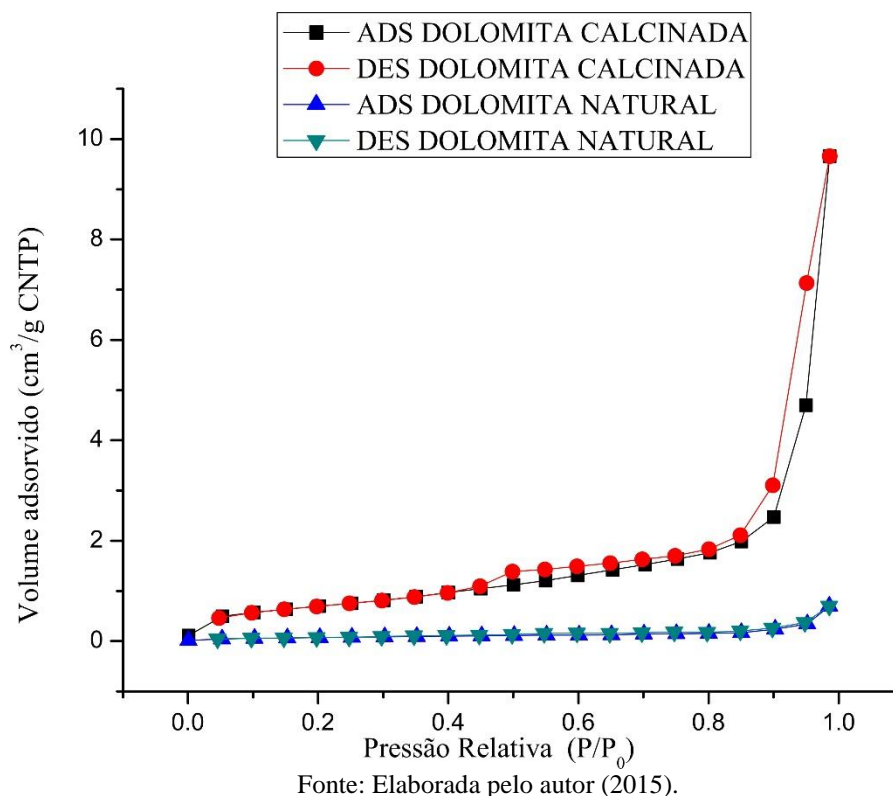
Observa-se na Tabela 14 que com o tratamento térmico (a 800 °C por 2 horas) houve significativo aumento na área superficial do material calcinado (área cerca de 24 vezes maior que a do material natural), aumento no volume e diâmetro de poros da dolomita. O surgimento de poros está em concordância com o observado na análise morfológica por MEV. Trabalhando em condições similares às empregadas neste trabalho Souza e Bragança (2013), Correia (2012) e Ávila *et al.* (2010) apresentaram resultados semelhantes.

Tabela 14 - Propriedades texturais da dolomita nas formas natural e calcinada

<b>Amostra</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>	<b>V<sub>P.Ad</sub> (cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) - BJH</b>	<b>D<sub>P.Ad</sub> (nm) - BJH</b>
Dolomita natural	1,57	0,006	16,16
Dolomita calcinada	37,7	0,22	23,41

A Figura 36 mostra as isotermas de adsorção da dolomita nas formas natural e calcinada obtidas nos ensaios de caracterização textural. A isoterma de adsorção/dessorção da dolomita calcinada é do tipo IV, característica apresentada por sólido mesoporoso, com formação de histerese. Observa-se significativo aumento da quantidade de nitrogênio adsorvida pelo material calcinado em relação a adsorvida pelo material em sua forma natural.

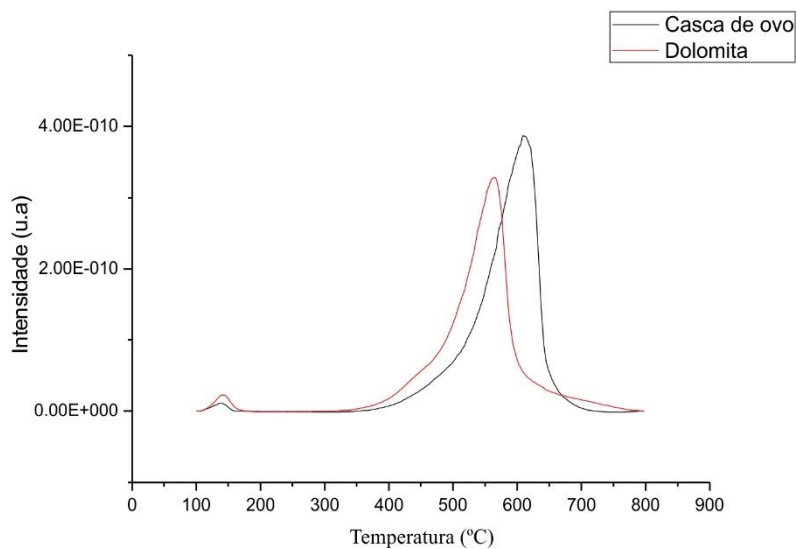
Figura 36 - Isotermas de adsorção e dessorção da dolomita nas formas natural e calcinada



#### 4.1.7 Dessorção Termoprogramada de $CO_2$

A dessorção termoprogramada de  $CO_2$  foi realizada com o intuito de obter informações a respeito da basicidade da casca de ovo e da dolomita após os tratamentos térmicos. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos.

Figura 37 - TPD de  $CO_2$  para a casca de ovo e a dolomita calcinadas



O gráfico revela a presença de dois sítios básicos com diferentes forças. O pico entre 100 e 200 °C , com máximo de dessorção próximo a 140 °C , para a casca de ovo e a dolomita, de acordo com Santos, Vieira e Valentini, (2014) pode ser atribuído a interação do CO<sub>2</sub> com sítios de força básica média, no caso da dolomita principalmente associados ao oxigênio no par Mg<sup>2+</sup> - O<sup>2-</sup>. Nesta região o pico referente a dolomita é mais intenso. O pico situado entre 400 e 700 °C com máximo em aproximadamente 560 °C para a dolomita e 615 °C para a casca de ovo, é associado com a dessorção do CO<sub>2</sub> de sítios básicos fortes, que correspondem ao CaO, que é maior para o material obtido a partir da casca de ovo. A presença destes compostos está em acordância com o observado nos testes de DRX, FRX e FTIR. Os resultados apresentados são similares aos reportados para a dolomita por Santos, Vieira e Valentini, (2014) e para a casca de ovo por Correia *et al.* (2014).

Dado que a oligomerização do glicerol na ausência de solventes é favorecida por catalisadores básicos, a presença de dois diferentes óxidos básicos nos materiais representa uma vantagem para esta reação.

## 4.2 TESTES CATALÍTICOS E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

### 4.2.1 Efeito da presença de catalisador e do tratamento térmico sobre a atividade catalítica

Os produtos obtidos nesta etapa passaram por diversas caracterizações, conforme os resultados apresentados a seguir.

#### 4.2.1.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC)

A curva de calibração obtida com os padrões de polietilenoglicol tem a seguinte forma:

$$\text{Log (MM)} = 52,2247 + 8,0314V_p + 0,4444V_p^2 - 8,3629 \cdot 10^{-3}V_p^3 \quad R^2 = 0,989 \quad (7)$$

A partir dos cromatogramas obtidos e da curva de calibração foram gerados os resultados apresentados na Tabela 1, referentes aos testes realizados a 245 °C por 6 horas e atmosfera de N<sub>2</sub>.

Tabela 15 - Massas molares determinadas por GFC para o glicerol e os produtos de A1 a A4 da avaliação da presença e do tipo do catalisador

Amostra	Catalisador (%)	V <sub>R</sub> (mL)	MM <sub>w</sub> (g/mol)
Glicerol P.A	-	20,55	103
A1	-	20,50	105
A2	Dolomita natural (2%)	20,43	181
A3	Dolomita calcinada (2%)	20,62	329
A4	Casca de ovo calcinada (2%)	19,33	698

A técnica de cromatografia de filtração em geral se mostrou eficiente na determinação da massa molar do glicerol, com uma diferença de aproximadamente 12 % entre o valor experimental (103 g/mol) e o valor real (92 g/mol).

Os resultados obtidos para os produtos indicam que no teste sem catalisador (A1) praticamente não houve alteração na massa molar, o que sugere que houve ausência de polimerização nestas condições. Em relação aos testes com a presença de catalisador verifica-se que a casca de ovo na forma calcinada apresentou o maior aumento de massa molar média ponderada em relação a massa do glicerol (cerca de 6,8x), dentre os materiais dolomítico, a dolomita calcinada propiciou maior aumento da massa molar do glicerol (cerca de 3,2x) em relação a dolomita natural (cerca de 1,76x).

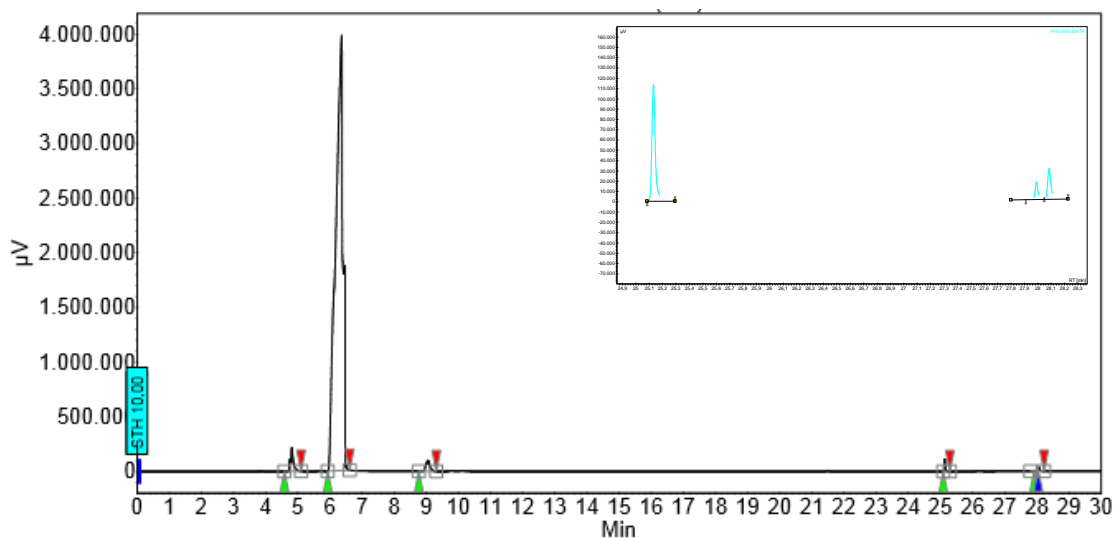
#### 4. 2.1.2 Cromatografia gasosa (GC-FID)

A Figura 38 apresenta o cromatograma da amostra A3, no qual, por comparação com a os resultados obtidos com a adição dos padrões, do BSTFA e do solvente observa-se que em  $t < 10$  min: sililante + piridina,  $t = 25,1$  min: glicerol e  $t = 27,9-28,2$  min: diglicerol. Os demais cromatogramas apresentaram o mesmo comportamento.

Para o cálculo das conversões, seletividades e rendimento foram construídas curvas de calibração para o glicerol e o diglicerol. Cabe salientar que não foi possível identificar o triglicerol com o sistema utilizado (e consequentemente calcular a seletividade e o rendimento ao mesmo), a adição dos padrões de di- e triglicerol apresentou apenas picos referentes ao BSTFA, ao solvente, ao glicerol e ao diglicerol.



Figura 38 - Cromatograma do produto A3



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

A curva de calibração do glicerol tem a seguinte forma:

$$n_G = 2.10^{11}A_p + 1472,9 \quad R^2 = 0,989 \quad (8)$$

Na qual  $n_G$  representa o número mols de glicerol e  $A_p$  representa a área de pico do glicerol no cromatograma correspondente.

Para o diglicerol a curva de calibração apresenta a seguinte forma:

$$n_D = 7.10^{10}A_p + 298,03 \quad R^2 = 0,968 \quad (9)$$

Na qual  $n_D$  representa o número mols de diglicerol e  $A_p$  representa a área de pico do diglicerol no cromatograma correspondente.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos, para reações a 245°C e 6 horas de duração com fluxo de  $N_2$ .

Mesmo em condições elevadas de temperatura, observa-se que o teste na ausência de catalisador (A1) apresentou baixa conversão e praticamente nenhuma seletividade ao diglicerol. No que tange ao material dolomítico, observa-se que a ativação do catalisador foi efetiva no aumento da conversão do glicerol, alcançando valores superiores aos obtidos para aqueles encontrados no teste com dolomita natural e para o teste sem a presença de catalisador. A reação catalisada pela dolomita calcinada também foi a mais seletiva ao diglicerol, apresentando maior rendimento que a casca de ovo calcinada.

Tabela 16 - Conversão do glicerol nos produtos de A1 a A4 da avaliação da presença e do tipo do catalisador

Teste	Catalisador (% m/m)	C (% molar)	S <sub>D</sub> (%molar)	R (%molar)
A1	-	65,52	0,70	0,46
A2	Dolomita natural – 2%	79,37	6,39	5,07
A3	Dolomita calcinada – 2%	81,09	7,52	6,10
A4	Casca de ovo calcinada – 2%	84,69	1,50	1,27

O melhor desempenho catalítico da dolomita calcinada pode ser associado a maior disponibilidade de carbonatos em decorrência da formação de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), conforme observado nos resultados obtidos de DRX e FTIR para o material calcinado, oriunda da mudança na estrutura do material com o tratamento térmico. De acordo com Perez-Pariente *et al.* (2004) os carbonatos são mais ativos na polimerização do glicerol, pois apesar de seu caráter básico fraco, possuem melhor solubilidade em glicerol e no produto polimérico em elevadas temperaturas.

Ambos materiais apresentam elevados teores de cálcio (de acordo com os testes de FRX aproximadamente 99% para as cascas de ovo e 81% para a dolomita calcinada), sua aplicação catalítica apresentou aumento da conversão do glicerol em relação a reação não catalisada. Observando-se os dados da Tabela 16 e os comparando com os resultados de FRX, a maior seletividade ao diglicerol da reação catalisada pela dolomita calcinada em relação a que utilizou as cascas de ovo pode estar associada ao conteúdo de magnésio na dolomita (em torno de 16%), indicativo de que este metal promove a reação no sentido da formação de diglicerol.

A alta conversão atingida pelo catalisador a base de casca de ovo pode ser explicada por sua maior basicidade, revelada nos testes de TPD de  $\text{CO}_2$ . A menor seletividade para o diglicerol pode também estar relacionada com o atingimento de graus maiores de polimerização, dada a quantidade maior de sítios básicos disponíveis, havendo assim maior consumo de diglicerol para a produção de tetraglicerol e outros oligômeros superiores.

Analisando-se estes resultados em conjunto com aqueles obtidos por GFC (Tabela 15), verifica-se que o tratamento térmico tornou a dolomita mais efetiva na conversão do glicerol com consequente aumento da massa molar final do produto obtido. A casca de ovo branca calcinada levou a uma alta conversão do glicerol e maior massa molar final, fatos que sugerem que o produto deva ter atingido maiores graus de polimerização em relação ao obtidos com os catalisadores dolomíticos, justificando assim a seletividade ao diglicerol.

#### 4.2.2 Avaliação da temperatura da reação

Dando continuidade a avaliação dos parâmetros reacionais no uso da dolomita e da casca de ovo calcinadas na oligomerização do glicerol, foi avaliado o efeito da temperatura, fazendo testes adicionais entre 200 e 245 °C, com 2% (m/m) de catalisador em cada, fluxo de nitrogênio e 24 horas de duração.

##### 4.2.2.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC)

A Tabela 17 apresenta as massas molares e volumes de eluição obtidos nesta bateria de testes.

Tabela 17 - Massas molares determinadas por GFC para os produtos de B1 a B6 da avaliação da temperatura da reação

<b>Teste</b>	<b>Catalisador (2% m/m)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>V<sub>R</sub> (mL)</b>	<b>MM<sub>w</sub> (g/mol)</b>
B1	Casca de ovo calcinada	200	19,25	415
B2	Casca de ovo calcinada	220	19,02	1363
B3	Casca de ovo calcinada	245	19,05	961
B4	Dolomita Calcinada	200	20	162
B5	Dolomita Calcinada	220	19,42	557
B6	Dolomita Calcinada	245	18,19	634

Para a casca de ovo calcinada observa-se que ao empregar 200 °C, houve o menor aumento de massa molar, aproximadamente 4 vezes a massa do glicerol, contra 13,23x para o teste a 220 °C e 9,33x a 245 °C. As massas molares obtidas com o uso da dolomita

calcificada foram acentuadamente menores que nos testes realizados nas mesmas condições para as cascas de ovo. Houve aumento progressivo da massa molar dos compostos com o aumento da temperatura empregada, apresentando crescimento de massa em relaçaõ ao glicerol de 1,6x; 5,4x e 6,15x para os testes realizados a 200, 220 e 245 °C respectivamente.

#### 4. 2.2.2 Cromatografia gasosa (GC-FID)

A Tabela 18 traz as conversões, seletividades e rendimentos obtidos com o uso da dolomita e da casca de ovo branca calcificada.

Tabela 18 - Conversão do glicerol nos produtos de B1 a B6 da avaliação da temperatura da reação

<b>Teste</b>	<b>Catalisador (2% m/m)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>C (% molar)</b>	<b>S<sub>D</sub> (%molar)</b>	<b>R (%molar)</b>
B1	Casca de ovo calcificada	200	38,72	4,27	1,65
B2	Casca de ovo calcificada	220	96,26	4,65	4,47
B3	Casca de ovo calcificada	245	99,63	0,94	0,94
B4	Dolomita calcificada	200	47,85	11,39	5,45
B5	Dolomita calcificada	220	96,98	6,29	6,10
B6	Dolomita calcificada	245	99,73	0,97	0,96

Observa-se que mesmo com o logo tempo reacional, a temperaturas menores ambos catalisadores apresentaram baixas conversões 38,72 e 47,85 para a casca de ovo e a dolomita calcificada respectivamente, apesar disso houve boa seletividade ao diglicerol. Para a temperatura de 220 °C a dolomita calcificada mostrou-se mais vantajosa na obtenção de diglicerol apresentando seletividade e rendimento maiores que a casca de ovo.

No teste a 245 °C foi obtido um produto de aparência mais viscosa que os anteriores, supõe-se que neste caso haja um grau maior de polimerização, alcançando produtos de cadeia maior que o di- e o triglicerol, o que diminui a seletividade aos oligômeros, apesar da total conversão do glicerol em ambos casos, os rendimentos situaram-se em torno de 1 % para ambos catalisadores. A comparação destes dados com os apresentados na Tabela 16, com resultados referentes a testes mais curtos (apenas 6

horas), mostra que para esta temperatura, o uso da dolomita calcinada é mais interessante em tempos menores, haja visto obter-se assim um rendimento igual. A utilização da casca de ovo não exibiu bons resultados para esta temperatura sendo a reação processada em 6 ou 24 horas.

Ayoub, Khayoon e Abdullah (2012) utilizando LiOH, catalisador homogêneo, observaram também que para temperaturas acima de 240 °C houve aumento da conversão do glicerol com decréscimo de seletividade ao diglicerol. Os autores sugerem que estas temperaturas de reações podem ter acelerado a conversão do glicerol remanescente e favorecido a reação de eterificação do diglicerol a oligômeros superiores do glicerol, resultando conseqüentemente na diminuição do rendimento do diglicerol.

#### 4.2.3 Avaliação da quantidade de catalisador

Na continuidade dos experimentos foi avaliado o efeito da quantidade dos catalisadores (dolomita calcinada e casca de ovo branca calcinada) na oligomerização do glicerol, a 220 °C na presença de nitrogênio em testes com duração de 24 horas.

##### 4.2.3.1 Cromatografia de filtração em gel (GFC)

De acordo com os testes de cromatografia de filtração em gel, apresentados na Tabela 19, observa-se que a modificação da quantidade de catalisador empregada possui impacto nas características finais do produto.

Tabela 19 - Massas molares determinadas por GFC para os produtos de C1 a C6 da avaliação do efeito da quantidade de catalisador a 220°C

Teste	Catalisador	% (m/m)	V <sub>R</sub> (mL)	MM <sub>w</sub> (g.mol)
C1	Casca de ovo calcinada	0,5	19,39	580
C2	Casca de ovo calcinada	1	20,4	712
C3	Casca de ovo calcinada	2	19,02	1363
C4	Dolomita Calcinada	0,5	19,62	422
C5	Dolomita Calcinada	1	19,33	607
C6	Dolomita Calcinada	2	19,42	557

O aumento das concentrações de casca de ovo empregadas acarretou em polímeros com massas 5,63x; 6,91x e 13,23x maiores que a do glicerol para as

concentrações de 0,5; 1 e 2 % m/m de catalisador na mistura reacional. A dolomita calcinada apresentou comportamento similar, porem nas concentrações de 1 e 2% os resultados foram similares com aumentos nas massas molares de 5,89x e 5,41x respectivamente.

#### 4.2.3.2 Cromatografia Gasosa (GC-FID)

Verificou-se a partir dos dados apresentados na Tabela 20, que os acréscimos graduais na quantidade de catalisador acarretaram em aumento da conversão do glicerol para ambos catalisadores, chegando a 96,26 % para a casca de ovo e 96,98 % para a dolomita. A dolomita apresentou aumento linear da conversão do glicerol com o aumento da quantidade utilizada e rendimento em torno de 6 % para todas as condições empregadas. Já nos testes realizados com a casca de ovo, houve maior rendimento (8,19%) com a utilização de 1% do material, a maior disponibilidade de sítios básicos no teste com 2% de catalisador provavelmente favoreceu formação de oligômeros superiores do glicerol.

Tabela 20 - Conversão do glicerol nos produtos de C1 a C6 da avaliação do efeito da quantidade de catalisador a 220°C

<b>Teste</b>	<b>Catalisador</b>	<b>% (m/m)</b>	<b>C (% molar)</b>	<b>S<sub>D</sub> (%molar)</b>	<b>R (%molar)</b>
C1	Casca de ovo calcinada	0,5	82,28	6,05	4,97
C2	Casca de ovo calcinada	1	75,07	10,91	8,19
C3	Casca de ovo calcinada	2	96,26	4,65	4,47
C4	Dolomita calcinada	0,5	86,53	7,53	6,52
C5	Dolomita calcinada	1	90,79	6,56	5,96
C6	Dolomita calcinada	2	96,98	6,29	6,10

Pouilloux *et al.* (2012) estudaram a eterificação do glicerol utilizando catalisadores de Césio impregnado em sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15), em seus testes foi utilizado um teor de 1% (m/m) de catalisador, 260 °C, fluxo de nitrogênio e 24 horas de reação, tendo conseguido conversões de 72% para o catalisador Cs/SBA15 e de 74% para o catalisador Cs/MCM-41. Com 0,5% apenas dos catalisadores utilizados neste trabalho, e uma temperatura 40 °C menor, foram alcançadas conversões superiores

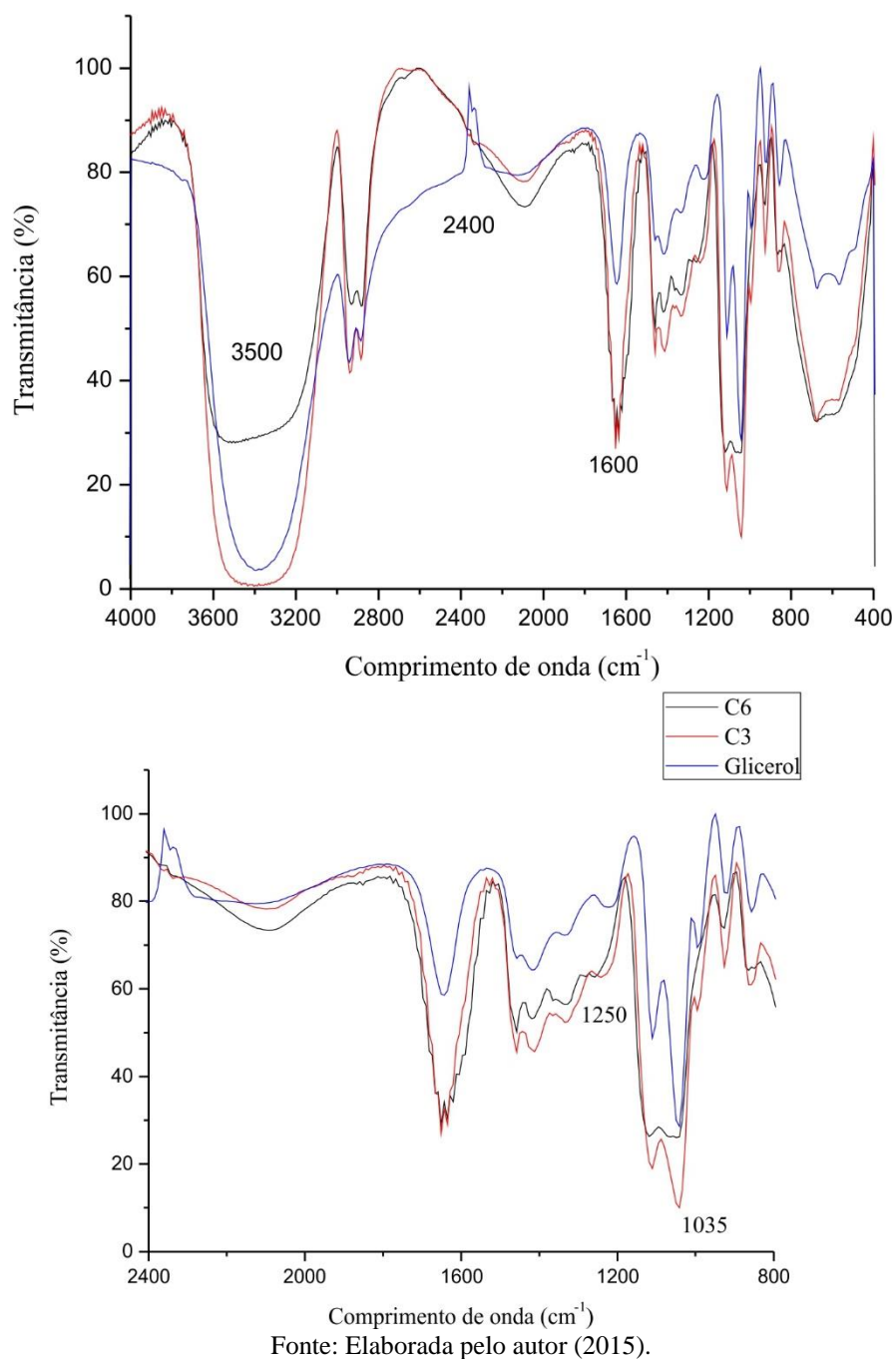
(82,29% para a casca de ovo e 86,54% para a dolomita calcinada). Faz-se necessário aprimorar o método cromatográfico com vistas a observar a distribuição dos oligômeros obtidos, porém em termos de conversão do glicerol os valores alcançados são bastante atrativos sob aspecto econômico, haja visto o preço e a disponibilidade da dolomita e o aproveitamento das cascas de ovo residuais.

#### 4.2.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho do glicerol e dos produtos C3 e C6 são mostrados na Figura 39, estes foram os testes que apresentaram maiores conversões (96,26% para o teste catalisado pela casca de ovo e 96,98% para a dolomita calcinada) na avaliação de quantidade de catalisador, feita a 220 °C, com fluxo de nitrogênio por 24 horas.

O espectro de infravermelho dos poligliceróis formados e do glicerol apresentaram uma banda na região de alto número de onda ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) característica da do grupo hidroxila OH, havendo também ocorrência de ligação C-O de álcool secundário simétrico ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) e de ligação C-O de álcool primário ( $1035\text{ cm}^{-1}$ ) em concordância com o observado por Medeiros *et al.* (2010). A reação catalisada pela dolomita calcinada apresentou maior redução desta banda, indicativo de um maior desprendimento das hidroxilas na formação dos oligômeros. A presença de uma banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  denota o aparecimento de moléculas que possuem dupla ligação, o estiramento  $\nu\text{ C=C}$  neste caso confirma a formação de moléculas de acroleína. O surgimento de picos nas regiões de acetona foi observado em  $1644$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$  (Figura 39B). Em concordância com o observado por Mota (2011).

Figura 39 - Espectro de infravermelho do glicerol puro e dos produtos C3 e C6 B) Ampliação do espectro entre 2400 e 800  $\text{cm}^{-1}$



#### 4.2.3.4 Viscosidade dinâmica

O comparativo da viscosidade dinâmica do glicerol com a dos produtos C3 e C6 apresentado na Tabela 21 mostra que há significativa redução desta propriedade. Segundo Mota *et al.* (2009) a eterificação do glicerol possui a característica de produzir compostos



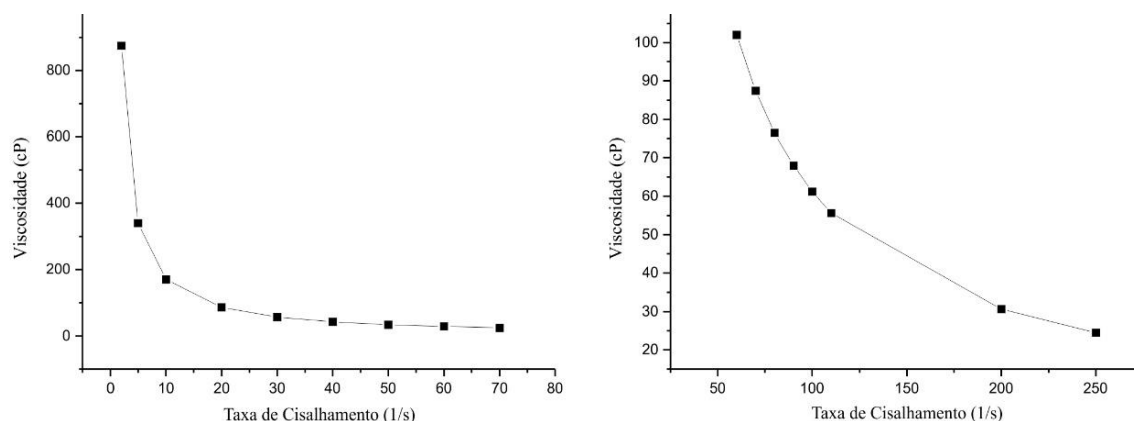
que apresentam menor viscosidade e maior volatilidade, fato que contribui bastante na miscibilidade com outras substâncias.

Tabela 21 - Viscosidade Dinâmica do glicerol e dos produtos C3 e C6

Amostra	Viscosidade Dinâmica (cP)
Glicerol P.A	278,9
C3	86,18
C6	87,41

O estudo reológico dos produtos C3 e C6 apresentado na Figura 40 traz a relação entre a variação da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, utilizando-se o reômetro com o *spindle* 34.

Figura 40 - Viscosidade versus taxa de cisalhamento para os produtos A) C3 B) C6



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Os produtos apresentaram comportamento não newtoniano, com redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, apresentando um comportamento pseudoplástico, típico de polímeros fundidos. De acordo com Cardoso *et al.* (2013) a glicerina apresenta comportamento newtoniano (viscosidade independente da taxa de cisalhamento aplicada), esta mudança de comportamento pode ser associada ao aumento da massa molecular no final da polimerização, tal aumento de massa pode ser verificado nos testes de cromatografia de filtração em gel, situando-se em 13,23x para o teste com casca de ovo (C3) e 5,41x para a dolomita calcinada (C6)

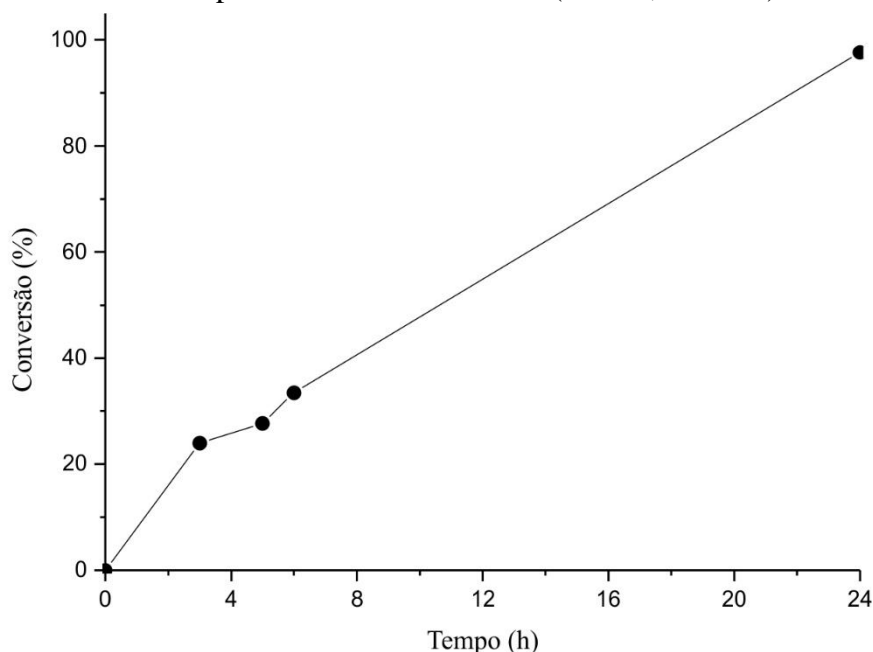
Mota (2011), investigou a polimerização do glicerol com o uso dos catalisadores homogêneos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{KOH}$  em reações a  $245\text{ }^\circ\text{C}$ , ao realizar ensaios de viscosidade dinâmica versus taxa de cisalhamento nos produtos obtidos, observou comportamento similar ao apresentado neste trabalho, concluindo que este perfil viscosimétrico sugere

que a viscosidade apresentada é formada pela mistura de cadeias poliméricas de tamanhos diferenciados, ou melhor, polímeros com diferentes graus de polimerização.

#### 4.2.4 Estudo Cinético

A Figura 41 mostra os resultados obtidos no estudo cinético, realizado para 2% dolomita calcinada, a 220 °C, com 24 horas de duração e fluxo de nitrogênio.

Figura 41 - Estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas)



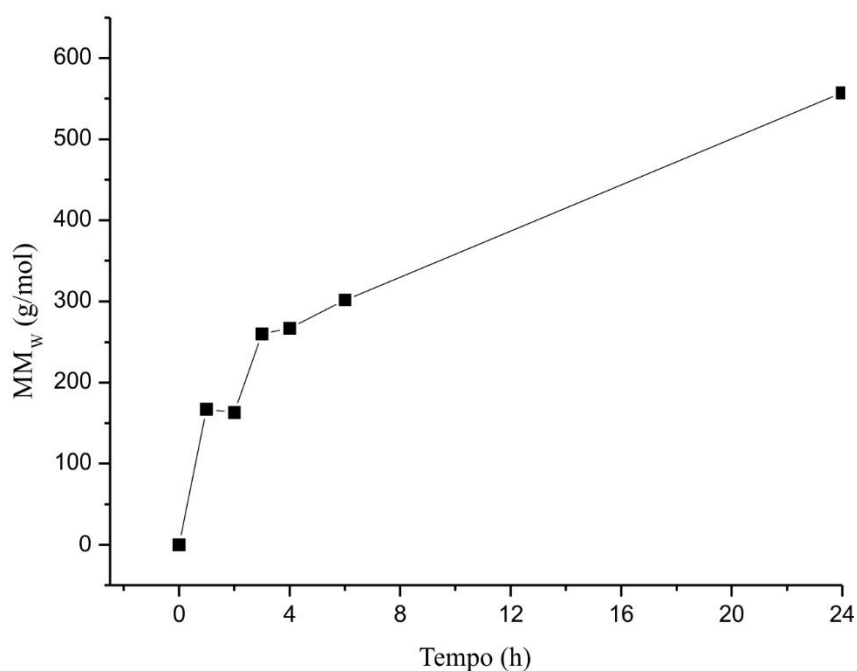
Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

Pode-se notar que ocorre um aumento contínuo da conversão com o aumento do tempo da reação, chegando em 33,5% com 6 horas de reação, nestas condições a conversão é significativamente menor que a 245 °C (A3, 81,09% de conversão), porém como discutido anteriormente, a temperaturas mais elevadas ocorre uma maior polimerização, com conseqüente redução da quantidade de di- e triglicerol formado, além do aumento da formação de compostos indesejados como a acroleína.

Observa-se que esta é uma reação lenta, na temperatura empregada fazem-se necessários tempos reacionais elevados, para obter uma conversão de aproximadamente 97% foram necessárias 24 horas de reação.

Outra abordagem utilizada foi o acompanhamento da evolução da massa molar ponderal dos produtos com o tempo de reação, estes dados estão apresentados na Figura 42.

Figura 42 - Evolução da massa molar do produto com o tempo reacional no estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas)



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

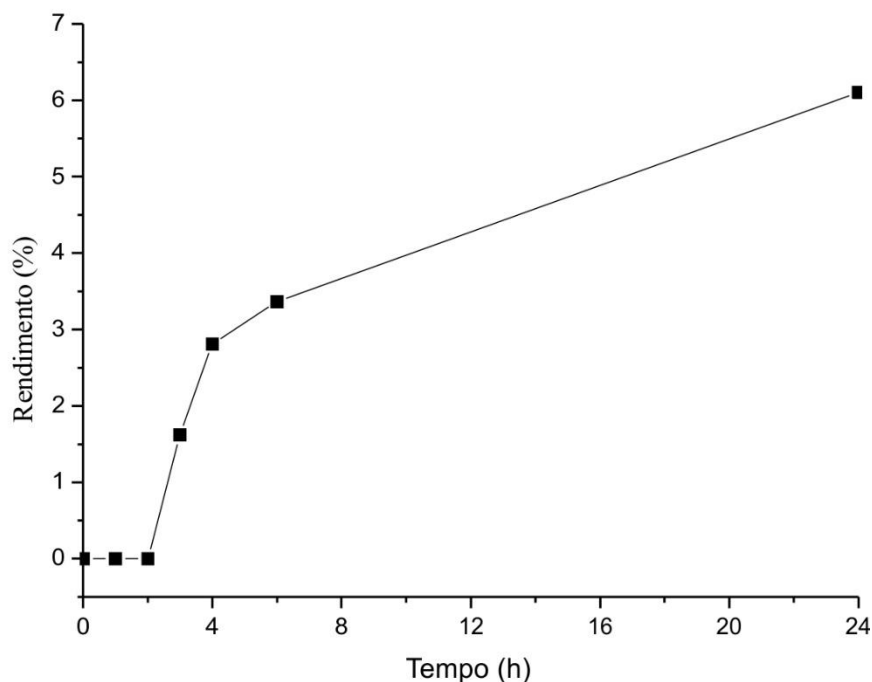
Nas duas primeiras horas não houve alteração significativa da massa do produto em relação a do glicerol, fato explicado pela baixa conversão observada para estes tempos na Figura 41. A partir da terceira hora há progressivo aumento da massa molar (260 g/mol), chegando a 557 g/mol com 24 horas de reação. Estes resultados estão em concordância com o observado para os rendimentos, que apresentaram baixo crescimento com o tempo reacional.

A evolução do rendimento de diglicerol com o tempo reacional é mostrada na Figura 43. Nas duas primeiras horas de reação não foram detectadas quantidade de glicerol, na terceira hora ocorre 1,61% de rendimento de diglicerol, daí em diante ocorre aumento do diglicerol formado, em quantidades pequenas haja visto a alta conversão atingida, chegando a 6,10% em 24 horas de reação.

Temperaturas mais elevadas, de 245 °C em diante, aumentam a polimerização do glicerol, com o aparecimento de polímeros de cadeia igual ou superior a do tetraglicerol. De acordo com Martin e Richter (2011), a separação das misturas de oligogliceróis em seus componentes é difícil por destilação direta. Desta forma condições mais brandas de temperatura permitem alcançar os produtos desejados (di- e triglicerol) e envolvem menos etapas de separação do produto final. O conteúdo da mistura de oligômeros de glicerol é regulado por leis específicas, segundo Parient *et al.* (2004) nas legislações da

comunidade europeia, o conteúdo de di-, tri- e tetraglicerol devem predominar, enquanto que as quantidades de poligliceróis iguais ou superiores ao heptaglicerol devem ser baixas.

Figura 43 - Evolução do rendimento em diglicerol em função do tempo de reação no estudo cinético para a dolomita calcinada (220 °C, 24horas)



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

#### 4.2.5 Reuso e Estabilidade

Com vistas a avaliar a estabilidade dos catalisadores foram realizados testes de Espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para verificar se houve passagem de Ca e Mg dos catalisadores para a mistura reacional dos testes com a casca de ovo (C2 e C3) e com a dolomita (C6). A Tabela 22 apresenta as concentrações de Ca e Mg, em mg/L, com seus respectivos desvios padrão (para 5 leituras de cada amostra).

Tabela 22 - Concentrações de Ca e Mg, em mg/L, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES para os produtos C2, C3 e C6

Amostras	Concentração (mg/L)	
	Ca	Mg
C2	4760,79 ± 360,41	8,17 ± 4,92
C3	15543,90 ± 107,66	144,20 ± 5,14
C6	6615,51 ± 69,12	1383,86 ± 282,07

O teste C2 consistiu na adição de 1g de casca de ovo a 100 g de glicerol, os testes C3 (casca de ovo) e C6 (dolomita) de 2 g de catalisador para 100 g de glicerol, sabendo-se que a densidade do glicerol é de 1,26 g/mL e baseado nos teores de Ca e Mg determinados por FRX, temos no início da reação em C2 uma dissolução de Ca de 12.350,04 mg/L, em C3 24.949,59 g/mL de Ca e em C6 20.413,30 g/mL de Ca e 4.032,26 g/mL de Mg. Desta forma ao analisar as quantidades remanescentes dos metais nos produtos, apresentadas na Tabela 22, observa-se que no teste C2 houve ao final da reação a presença de lixiviação de 38,54% do Ca oriundo da casca de ovo, em C3 houve lixiviação de 62,3% do cálcio da casca de ovo, enquanto que em C3 houve lixiviação de 32,4% do cálcio oriundo da dolomita e de 34,32% do magnésio.

O aumento no teor de casca de ovo utilizado (de 1 para 2%) nos testes C2 e C3 acarretou em maior concentração dos cátions na mistura reacional final, sendo indicativo da ocorrência da lixiviação. Os menores percentuais de lixiviação na reação catalisada pela dolomita permitem constatar a maior estabilidade deste material em relação a casca de ovo.

A lixiviação é um problema reportado por diversos autores, e é em grande parte decorrente das altas temperaturas empregadas, e do meio fortemente básico. Pouilloux *et al.* (2012) através de quantificação por ICP, observaram que em catalisadores de Césio impregnado em sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15), aplicados na esterificação do glicerol a 260 °C, houveram perdas de Cs para o meio reacional de 23 % para o SBA-15 e de 74% para a MCM-41.

Ruppert *et al.* (2008), utilizando CaO de diversas fontes (sintetizado a partir de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , CaO comercial e sintetizado a partir de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), verificou que cerca de 3 a 6% do cálcio original do material do catalisador pôde ser encontrado na fase líquida em duas horas de reação e que essas quantidades aumentavam gradualmente com o tempo reacional. Nos estágios iniciais da reação foi observada a maior quantidade para o cálcio obtido a partir do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (que foi o material mais ativo dentre os testados), levando-os a concluir que a ativação catalítica dos diferentes materiais caminhava lado a lado com o aumento da quantidade de CaO na mistura reacional.

Os testes de reuso foram realizados com a dolomita removida do produto obtido no teste cinético, realizados sob as mesmas condições do teste C6: 24 horas de reação, 2% de catalisador, fluxo de nitrogênio e 220 °C. Não houve diferença significativa da massa coletada após o teste cinético, porém após o primeiro reuso a massa removida da mistura reacional foi de 50% da massa originalmente adicionada, desta forma trabalhou-se com uma quantidade proporcional de glicerol de modo a manter os 2% de catalisador em relação ao mesmo. Ao final do segundo teste separou-se uma quantidade mínima de catalisador da mistura, em torno de 0,1 gramas. Estes dados indicam o aumento da dissolução do catalisador na mistura reacional, passando a reação a se comportar de modo homogêneo.

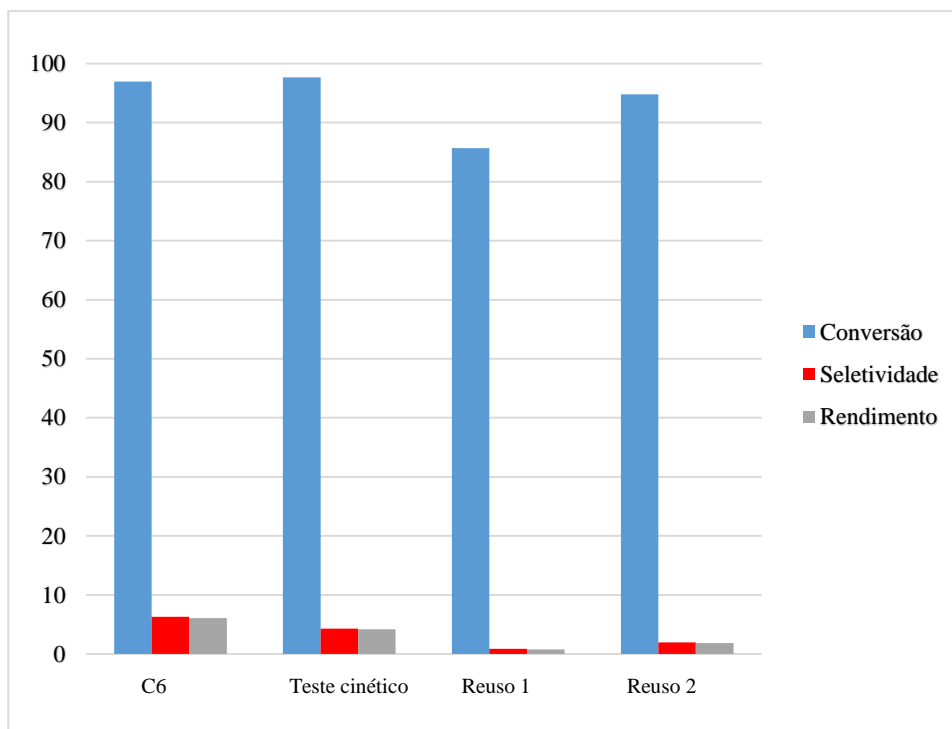
As concentrações de Ca e Mg nas misturas reacionais dos testes citados acima são apresentadas na Tabela 23. Observa-se que os testes C6 e cinético, realizados sob as mesmas condições e com catalisadores recém calcinados, apresentaram quantidades similares de Ca em seus produtos finais. Nos testes de reuso as quantidades de Ca e Mg foram similares e mostram que continuou havendo passagem de metais do catalisador para a mistura reacional, confirmando assim a perda de estabilidade do catalisador.

Tabela 23 - Concentrações de Ca e Mg, em mg/L, com seus respectivos desvios padrão, obtidos por ICP OES para C6 e os produtos do teste de reuso.

Amostras	Concentração (mg/L)	
	Ca	Mg
C6	6615,51 ± 69,12	1383,86 ± 282,07
Testes cinético	6598,71 ± 88,75	352,11 ± 52,21
Reuso 1	1381,12 ± 60,46	579,36 ± 4,91
Reuso 2	945,12 ± 80,72	556,14 ± 75,98

A Figura 44 resume os resultados de conversão seletividade e rendimento obtidos nos testes C6 e de reuso. Observa-se que houve reprodutibilidade entre os testes C6 e cinético. As conversões mantiveram-se altas nos testes de reuso, porém houve elevada variação na seletividade ao diglicerol, com os reusos observa-se que passa a haver solubilização do catalisador na mistura reacional, transformando o processo em homogêneo, esses dados são corroborados pela diminuição da massa de catalisador pós-separação da mistura reacional e pelo aparecimento de concentrações de Ca e Mg nas mesmas.

Figura 44 - Conversão, seletividade e rendimentos para os testes de reuso da dolomita



Fonte: Elaborada pelo autor (2015).

A diminuição do rendimento com o reuso do catalisador na oligomerização do glicerol também é um problema reportado na literatura. Gholami, Abdullah e Lee (2014) testaram o reuso do catalisador de óxido misto de  $\text{Ca}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{La}_{0.6}\text{O}_3$  na ésterificação do glicerol a 250 °C usando 2% em massa de catalisador. O reuso do catalisador foi demonstrado para até 3 ciclos, durante os quais o potencial de rendimento de diglicerol diminuiu de 52% para o catalisador fresco e 18% após a terceira corrida. A ativação do catalisador foi diretamente relacionada com a crescente quantidade de conteúdo metálico que foi lixiviado para a fase líquida da mistura reacional. O estudo mostrou que considerável lixiviação do metal ativo durante a reação ocorreu. Segundo os autores a estabilidade de longo prazo continua uma questão no caso de outros catalisadores básicos reportados na literatura.

## 5 CONCLUSÃO

No que se refere aos materiais utilizados como catalisadores neste trabalho, pode-se concluir que os tratamentos térmicos empregados foram efetivos no aumento de sua atividade catalítica na oligomerização do glicerol. A partir do processo de calcinação da dolomita foi possível observar pelas medidas de DRX e FTIR um material majoritariamente composto por calcita, óxido de cálcio e óxido de magnésio. Já a casca de ovo calcinada constitui-se principalmente por CaO. As análises morfológicas e granulométricas evidenciaram o surgimento de porosidade, bem como o aumento do número de finos em ambos materiais, fatores que favorecem a reação. A análise das propriedades texturais indicam que o tratamento térmico empregado na dolomita gerou um material com maior área superficial e volume de poros superior ao da casca de ovo calcinada. Ambos materiais apresentaram dois tipos de sítios básicos, um de média força referente ao MgO e um forte referente ao CaO. A casca de ovo apresentou maior basicidade referente ao pico principal, o que levou ao atingimento de maiores graus de polimerização.

Dentro da região experimental coberta por este estudo as melhores condições de reação para o uso da dolomita calcinada foram: carga de catalisador de 2%, temperatura de 220 °C e tempo de reação de 24 horas. Nestas condições foi possível obter uma conversão de glicerol de aproximadamente 97%, com rendimento de 6,1%. O produto obtido nessas condições apresentou massa molar cerca de 5,4 vezes a do glicerol. Quanto a casca de ovo as melhores condições foram: carga de catalisador de 1%, temperatura de 220 °C e tempo de reação de 24 horas. Obtendo-se uma conversão de aproximadamente 75% e rendimento de 8,2%, com massa molar de cerca de 7 vezes a do glicerol. Os produtos assim obtidos mostraram comportamento reológico não newtoniano e pseudoplástico.

O estudo também indicou que a reação não se processa satisfatoriamente a temperatura de 200 °C, e que a temperaturas superiores (245 °C) os materiais permitem a obtenção de polímeros de cadeias maiores.

O estudo cinético da dolomita calcinada mostrou uma reação lenta, com conversão praticamente total em 24 horas, aumento progressivo e baixo da seletividade ao diglicerol e da massa molar média obtida.



Os testes de estabilidade mostraram que ambos catalisadores sofrem lixiviação no meio reacional. Os testes de reusabilidade da dolomita calcinada mostraram perda de catalisador a partir do primeiro reuso, bem como diferenças significativas na seletividade ao diglicerol e mudança de comportamento do sistema de heterogêneo para homogêneo. Tal problema é um fato previamente reportado na literatura através do uso de outros catalisadores básicos, e é atribuído às severas condições reacionais (alta temperatura e longo tempo reacional).

Cabe ressaltar, que para uma maior compreensão dos resultados gerados faz-se necessário o uso de um método de CG-FID mais robusto que consiga detectar também os teores de triglicerol e demais oligômeros superiores.

Os resultados obtidos permitem concluir que a dolomita e casca de ovo possuem potencial para serem empregadas na oligomerização do glicerol, atingindo conversões do glicerol significativas ao serem utilizadas em quantidades e temperaturas menores do que as empregadas em outras rotas reacionais. Apesar da baixa seletividade ao diglicerol atingida, os resultados apontam para a formação de uma mistura de oligômeros superiores aos diglicerol, não identificados diretamente pela CG-FID, mas evidenciada pelas massas molares médias encontradas por GFC e pelo comportamento reológico dos produtos.

## 6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou a viabilidade do uso da dolomita e da casca de ovo como matéria-prima para catalisadores a serem utilizados na oligomerização do glicerol. A continuidade deste trabalho requer um estudo detalhado sobre condições técnico-econômicas para aplicação em escala industrial. Neste cenário, como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- Otimizar a síntese de catalisadores heterogêneos básicos a partir da dolomita e da casca de ovo com o uso de novos tratamentos térmicos e impregnação de elementos que aumentem a basicidade do sistema;
- Ampliar a gama de catalisadores utilizados;
- Investigar mecanismos de melhoria da estabilidade e de reuso dos catalisadores;
- Utilizar novos sistemas reacionais tais como reatores do tipo filme descendente;
- Avaliar as propriedades térmicas dos produtos obtidos;
- Estudar o potencial emprego dos compostos obtidos na elaboração de aditivos para biocombustíveis e biolubrificantes;
- Realizar estudos da análise econômica da produção de oligômeros do glicerol, com vistas a sua implementação em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

- AYOUB, M. *et al.* Performance of lithium modified zeolite Y catalyst in solvent-free conversion of glycerol to polyglycerols. **Journal of Taibah University for Science**, v. 8, n. 3, p. 231–235, jul. 2014.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, jun. 2012.
- AYOUB, M.; KHAYOON, M. S.; ABDULLAH, A. Z. Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. **Bioresource technology**, v. 112, p. 308–12, maio 2012.
- BARRAULT, J.; JEROME, F. Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 9, p. 825–830, set. 2008.
- BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, P. DE. GLICEROL: UM BREVE HISTÓRICO E APLICAÇÃO EM SÍNTESES ESTEREOSSELETIVAS. **Química Nova**, p. 306–319, 2011.
- BECKER, R. W. **Determinação de anti-inflamatórios em efluente urbano na região de Porto Alegre - RS por SPE , derivatização e GC-MS.**Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- CARDOSO, R. S.; OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S. **CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE POLI(GLICEROL SEBACATO) EM FUNÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE**VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio. **Anais...**2013
- CHEN, S. L. M. *et al.* Hydrogen production by steam reforming for glycerol as a Model Oxygenate from Bio-oil Shao-min. p. 303–307, 2011.
- CORREIA, L. M. **Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos Obtidos a Partir de Fontes Naturais à Base de Óxidos Básicos para Produção de Biodiesel.**Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- CORREIA, L. M. *et al.* Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource technology**, v. 151, n. 2014, p. 207–13, jan. 2014.
- DEVI, L. *et al.* Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. **Renewable Energy**, v. 30, n. 4, p. 565–587, abr. 2005.
- GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Catalytic Etherification of Glycerol to Diglycerol over Heterogeneous Calcium-Based Mixed Oxide Catalyst: Reusability and Stability. **Chemical Engineering Communications**, n. December 2014, 9 set. 2014.

GUERRERO-URBANEJA, P. *et al.* Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, n. 2014, p. 199–207, jan. 2014.

GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G. Thermal decomposition of natural dolomite. n. August 2007, 2007.

KHEMTHONG, P. *et al.* Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p. 112–116, ago. 2012.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, n. 2012, p. 138–145, set. 2012.

MARTIN, A.; RICHTER, M. Oligomerization of glycerol - a critical review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 1, p. 100–117, 17 jan. 2011.

MEDEIROS, M. D. A. *et al.* Influência da Temperatura e da Natureza do Catalisador na Polimerização do Glicerol Influence of Temperature and Nature of the Catalyst on Glycerol Polymerization. p. 188–193, 2010.

MONTILLA, A. Egg shell as catalyst of lactose isomerisation to lactulose. **Food Chemistry**, v. 90, n. 4, p. 883–890, maio 2005.

MORENO-TOST, R. *et al.* Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 199–207, jan. 2014.

MOTA, C. J. A; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V.L. C; Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*. v. 32. n° 3. p. 639-648, 2009.

MOTA, F. DE A. DA S. Obtenção de poliglicerois a partir de glicerina purificada (p.a). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

MOTA, R. M. *et al.* Comparação de catalisadores heterogêneos na eterificação do glicerol com terc-butanol. IN: 16° CBCAT Congresso Brasileiro de Catálise 2011. **Anais...2011** p.1-5.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. *et al.* Biodiesel production through transesterification over natural calciums. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 11, p. 1409–1415, nov. 2010.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; WIWATNIMIT, W.; WANGNOI, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, n. 1-2, p. 24–33, out. 2007.

NUNES, C. A. Abordagem quimiométrica da oxidação do glicerol sobre nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado. Universidade de Lavras, Lavras, 2011.

- OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de Resíduos Sólidos : Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. p. 1–11, 2009.
- PATIL, S.; JADHAV, S. D.; DESHMUKH, M. B. Calcined eggshell ( CES ): An efficient natural catalyst for Knoevenagel. **Journal of Chemical Sciences**, n. July 2013, 2013.
- PÉREZ-BARRADO, E. *et al.* Influence of acid–base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, n. 2014, p. 547–556, mar. 2015.
- PEREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; MARQUEZ-ALVAREZ, C. Solid catalysts for the synthesis of fatty esters of glycerol , polyglycerols and sorbitol from renewable resources. v. 2004, n. February, 2004.
- POUILLOUX, Y. *et al.* Comparison Between SBA-15 and MCM-41 Structure on the Stability and the Selectivity of Basic Catalysts in Oligomerization of Glycerol. n. Umr 6503, p. 2774–2781, 2012.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR., J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, nov. 2013.
- RICHTER, M. *et al.* Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO<sub>3</sub>. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 11-12, p. 2112–2116, 30 jun. 2008.
- RUPPERT, A. M. *et al.* Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials : New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation. **Chemistry European Journal**, p. 2016–2024, 2008.
- SANOSH, K. P. *et al.* Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders. **Materials Letters**, v. 63, n. 24-25, p. 2100–2102, out. 2009.
- 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**, 2014.
- SHAHRAKI, B. K.; MEHRABI, B.; DABIRI, R. Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran). **Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy**, v. 45, n. 1, p. 35–44, 2009.
- SOUZA, F. DE; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. v. 59, n. 2013, p. 331–337, 2013.
- TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, nov. 2013.

TANGBORIBOON, N.; KUNANURUKSAPONG, R.; SIRIVAT, A. Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. **Materials Science-Poland**, v. 30, n. 4, p. 313–322, 14 dez. 2012.

TSAI, W. T. *et al.* Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. **Bioresource technology**, v. 97, n. 3, p. 488–93, fev. 2006.

UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F. Gliceroquímica e Valorização do Glicerol. **Gliceroquímica e Valorização do Glicerol**. v. 5, n. 1, p. 106–116, [s.d.].

WANG, R. *et al.* A facile , low-cost route for the preparation of calcined porous calcite and dolomite and their application as heterogeneous catalysts in biodiesel production. **Catalysis Science and Technology**, 2013.

WANG, T. J. *et al.* The steam reforming of naphthalene over a nickel–dolomite cracking catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 28, n. 5, p. 508–514, maio 2005.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–5, jun. 2009.

WILSON, K. *et al.* The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Green Chemistry**, v. 10, n. 6, p. 654, 2008.

WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO<sub>2</sub> sorbent. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3291–3298, dez. 2011.

ZHOU, C.-H. C. *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 3, p. 527–49, mar. 2008.