



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA DO PETRÓLEO

ÉVILA DINAR NOBRE CAVALCANTE

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU UTILIZANDO DOLOMITA NATURAL
E MODIFICADAS COMO CATALISADOR**

FORTALEZA

2017

ÉVILA DINAR NOBRE CAVALCANTE

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU UTILIZANDO DOLOMITA NATURAL
E MODIFICADAS COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia do Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C364p Cavalcante, Évila Dinar Nobre.
Produção de biodiesel de babaçu utilizando dolomita natural e modificadas como catalisador / Évila Dinar Nobre Cavalcante. – 2017.
54 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.

1. Biodiesel. 2. Catálise Heterogênea. 3. Dolomita. 4. Babaçu. I. Título.

CDD 665.5092

ÉVILA DINAR NOBRE CAVALCANTE

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE BABAÇU UTILIZANDO DOLOMITA NATURAL
E MODIFICADAS COMO CATALISADOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia do Petróleo.

Aprovado em ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Solange Assunção Quintella
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Química Silvia Shelly Otaviano da Silva
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

A Deus.

A meus pais, Vandimar e Augusto.

A minha irmã, Dalila.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe e irmã, por estarem sempre ao meu lado com paciência e compreensão e ao meu pai, pelo apoio sempre dado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira, pela oportunidade dada.

A toda minha família, pela assistência e encorajamento.

Aos meus amigos, que estiveram presentes durante a trajetória da minha graduação, por todos os momentos de felicidade compartilhados.

Aos colegas de laboratório, que auxiliaram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

“Educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo.” (Paulo Freire).

RESUMO

A catálise heterogênea para produção de biodiesel como alternativa à tradicional homogênea se sobressai por facilitar os processos de separação e purificação, com menos água residual e possibilidade de reuso do catalisador. Nesse sentido, este trabalho objetivou o uso da dolomita, mineral de ampla ocorrência, como um catalisador heterogêneo de origem natural e renovável para reações de transesterificação de óleo de babaçu, matéria-prima de grande potencial para obtenção do biocombustível. A dolomita natural é comparada com três modificações feitas através da dopagem do material com os metais cobalto, cobre e zinco, para investigar a contribuição dos suportes metálicos na atividade catalítica. O biodiesel produzido foi quantificado e qualificado através de cromatografia gasosa e de caracterizações físico-químicas. Atestou-se a eficiência da dolomita natural como catalisador, com um rendimento máximo de 98,44% de teor de FAME numa reação com razão óleo/metanol 1:6, 1,5% p/p do catalisador, 60°C durante 3 horas. Os catalisadores modificados não apresentaram maiores resultados de conversão e mantiveram a mesma estabilidade de reuso da dolomita natural.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise Heterogênea. Dolomita. Babaçu.

ABSTRACT

The heterogeneous catalysis for biodiesel production as an alternative to traditional homogeneous catalysis have some advantages, mainly on separation and purification processes, with less residual water and the possibility of catalyst reuse. In this sense, this work aimed the use of dolomite, a mineral of wide occurrence, as a heterogeneous catalyst of natural and renewable origin for transesterification reactions of babassu oil, a source with great potential to obtain biofuel. Natural dolomite is compared to three modifications made by doping the material with cobalt, copper and zinc, to investigate the metal supports contribution on catalytic activity. The produced biodiesel was quantified and qualified by gas chromatography and physicochemical characterization. The efficiency of natural dolomite as catalyst was confirmed, with a maximum yield of 98.44% of FAME conversion after 3 h of reaction, when a methanol:oil ratio of 6:1, 1.3 wt% of the catalyst and temperature of 60°C were employed. The modified catalysts did not present higher biodiesel conversion and have the same reuse stability compared to natural dolomite.

Keywords: Biodiesel. Heterogeneous Catalysis. Dolomite. Babassu.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no país	14
Figura 2 –	Evolução mensal da produção e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no país em 2017	14
Figura 3 –	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Setembro/2017	18
Figura 4 –	Reação de transesterificação de triglicerídeo com álcool	19
Figura 5 –	Corte longitudinal de um coco babaçu	21
Figura 6 –	Dolomita em pó	28
Figura 7 –	Esquema do processo de modificação da dolomita natural	29
Figura 8 –	Esquema do sistema reacional	30
Figura 9 –	Separação das fases biodiesel e glicerol	31
Figura 10 –	Microscopias Ampliação de 1000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada.....	36
Figura 11 –	Microscopias Ampliação de 5000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada.....	37
Figura 12 –	Microscopias Ampliação de 15000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada.....	38
Figura 13 –	Espectro de EDS de D-Nat	39
Figura 14 –	Espectro de EDS de D-Nat calcinada	39
Figura 15 –	Espectro de EDS de D-Co	40
Figura 16 –	Espectro de EDS de D-Co calcinada	40
Figura 17 –	Espectro de EDS de D-Cu	41
Figura 18 –	Espectro de EDS de D-Cu calcinada	41
Figura 19 –	Espectro de EDS de D-Zn	42
Figura 20 –	Espectro de EDS de D-Zn calcinada	42
Figura 21 –	Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca e Mg em D-Nat calcinada	43

Figura 22 –	Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Co em D-Co calcinada	43
Figura 23 –	Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Cu em D-Cu calcinada	43
Figura 24 –	Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Zn em D-Zn calcinada	44
Figura 25 –	Efeito do tempo na reação com D-Nat	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição do óleo de babaçu	22
Tabela 2 –	Características físico-químicas do óleo de babaçu	22
Tabela 3 –	Especificações ANP para biodiesel	23
Tabela 4 –	Efeito do tempo nas reações	45
Tabela 5 –	Reuso dos catalisadores	47
Tabela 6 –	Características do óleo de babaçu	48
Tabela 7 –	Características do biodiesel	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1	Biodiesel	17
3.1.1	<i>Reação de transesterificação</i>	19
3.1.2	<i>Babaçu</i>	20
3.1.3	<i>Especificações do biodiesel</i>	23
3.2	Catalisadores heterogêneos	24
3.2.1	<i>Dolomita</i>	26
4	MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1	Materiais	28
4.2	Preparação e ativação dos catalisadores	28
4.3	Procedimento reacional	30
4.3.1	<i>Reuso dos catalisadores</i>	31
4.4	Análise dos catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	32
4.5	Quantificação do biodiesel	32
4.6	Caracterização do óleo de babaçu e do biodiesel	33
4.6.1	<i>Índice de acidez</i>	33
4.6.2	<i>Massa específica e viscosidade cinemática</i>	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Análise dos catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	35
5.2	Análise experimental	44
5.2.1	<i>Avaliação do tempo de equilíbrio e quantificação do biodiesel produzido</i>	44
5.2.2	<i>Reuso dos catalisadores</i>	46
5.3	Caracterização do óleo de babaçu e do biodiesel	47
6	CONCLUSÃO	50
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Biocombustíveis são substâncias, derivadas de biomassa renovável, que podem substituir, parcial ou integralmente, combustíveis de origem fóssil no uso em motores a combustão interna ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2017).

Dentro desse conceito, o biodiesel é compatível com o diesel do petróleo em praticamente todas suas propriedades e apresenta várias vantagens: é biodegradável e gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão, o que reduz os impactos ao meio ambiente; possui alto ponto de fulgor, conferindo armazenamento e manuseio seguros; e apresenta excelente lubricidade. A adequação do biodiesel como combustível alternativo também é demonstrada por propriedades como o número de cetano, que expressa qualidade de ignição, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade e estabilidade à oxidação (KNOTHE et al., 2006).

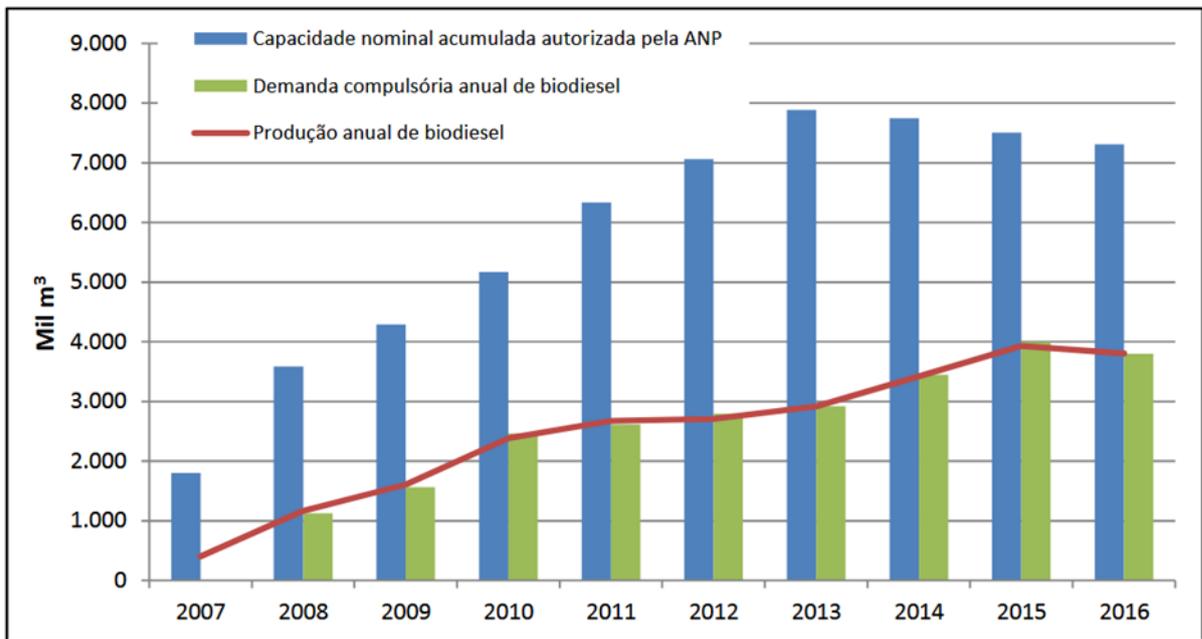
O biodiesel, nesse aspecto, é um componente essencial para garantir a sustentabilidade econômica e socioambiental de nossa sociedade, já que envolve em sua produção e uso a preservação do meio ambiente e a sustentabilidade (RAMOS et al., 2011).

A legislação vigente no Brasil, por meio da Lei Nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, estabelece os seguintes percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final em todo território nacional: 8% (em até 12 meses após a data de promulgação da Lei); 9% (em até 24 meses); e 10% (em até 36 meses). É permitida a adição voluntária em quantidade superior ao percentual obrigatório de até 10% (em até 12 meses após a data de promulgação da Lei) e de até 15% (em até 36 meses).

A transesterificação alcalina de óleos vegetais e gorduras animais é o procedimento mais usado no Brasil para produção de biodiesel (ANP, 2017). Além de alavancar a atividade agrícola, aproveitando o potencial natural brasileiro, o biodiesel permite maior agregação de renda através do aproveitamento de subprodutos e resíduos de biomassa. O maior custo quando comparado ao diesel mineral seja talvez o maior entrave (ABREU et al., 2006).

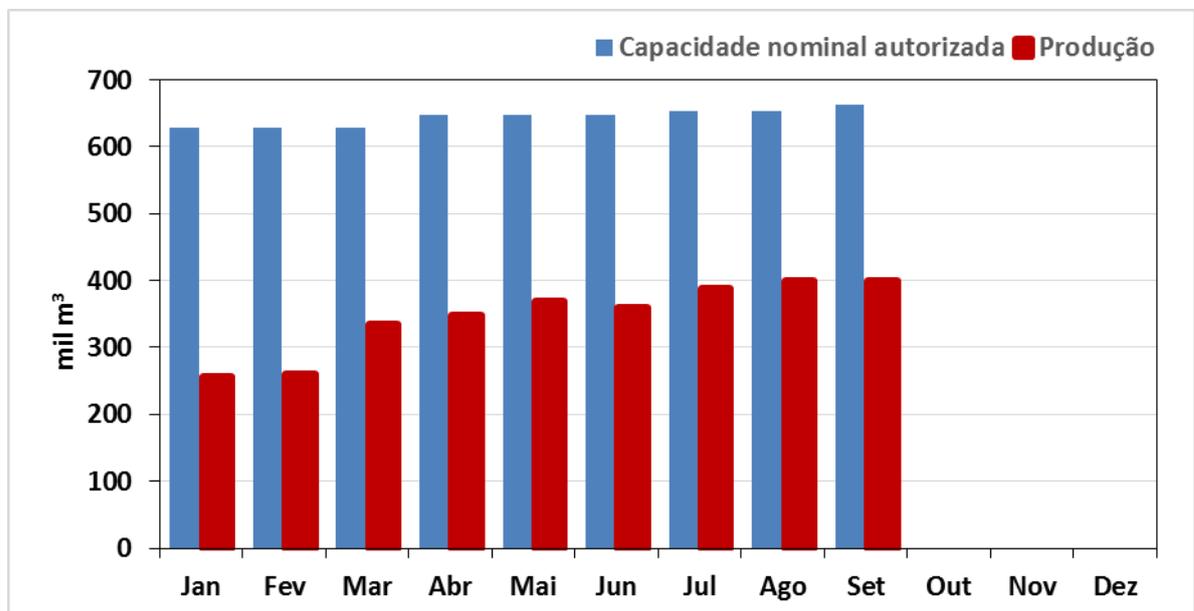
A Agência Nacional do Petróleo (ANP) publica mensalmente em seu sítio eletrônico o Boletim Mensal do Biodiesel, mostrando a produção nacional do biocombustível, apresentada nas Figuras 1 e 2:

Figura 1 – Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no país



Fonte: ANP (2017).

Figura 2 – Evolução mensal da produção e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no país em 2017



Fonte: ANP (2017).

A reação de transesterificação para gerar biodiesel é desenvolvida com a ação de um catalisador apropriado. Se o catalisador permanece na mesma fase (líquida) dos outros reagentes durante o processo, ocorre catálise homogênea, a mais utilizada atualmente. Já se o

catalisador se mantiver em fase diferente (sólida), há catálise heterogênea (CHOUCHAN e SARMA, 2011).

A catálise heterogênea apresenta certas vantagens sobre a homogênea, como simplificação nas etapas de purificação do produto, facilidade na recuperação e reuso do catalisador, possibilidade de usar matérias-primas de baixo custo, entre outras (SOUZA, 2013).

Por essas razões, o uso de catalisadores heterogêneos vem sendo estudado como uma alternativa à catálise homogênea tradicional. O uso desses materiais minimiza danos ambientais e melhora a efetividade do processo, o que reduz o custo do biodiesel (CORREIA et al., 2017).

Matérias-primas de origem natural e renovável vêm sendo investigadas quanto à sua eficiência para a catálise heterogênea de biodiesel, por exemplo, resíduos como casca de ovos, casca de caranguejo, conchas de ostras, carcaça bovina, entre outros.

Nesse contexto, este trabalho estuda a dolomita e algumas modificações na mesma como catalisadores para a transesterificação de óleo de babaçu para produção de biodiesel. A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é um mineral de ocorrência natural, amplamente explorado no Brasil.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Comparação da atividade catalítica e da dolomita natural em relação a três modificações feitas com adição dos metais cobalto, cobre e zinco na reação de transesterificação de óleo de babaçu com metanol para produção de biodiesel.

2.2 Objetivos Específicos

Analisar os catalisadores a partir de Microscopia eletrônica de varredura – MEV e espectroscopia de energia dispersiva – EDS;

Avaliar o tempo de equilíbrio da reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol;

Quantificar o rendimento e caracterizar o biodiesel produzido para comparação entre os catalisadores utilizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

De acordo com a legislação vigente, estabelecida no Art. 4º da Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Embora classificado como qualquer combustível alternativo que se insira nessa resolução, o único tipo de biodiesel regulamentado no território brasileiro corresponde aos ésteres alquílicos derivados de óleos e gorduras vegetais ou animais. (RAMOS et al., 2016).

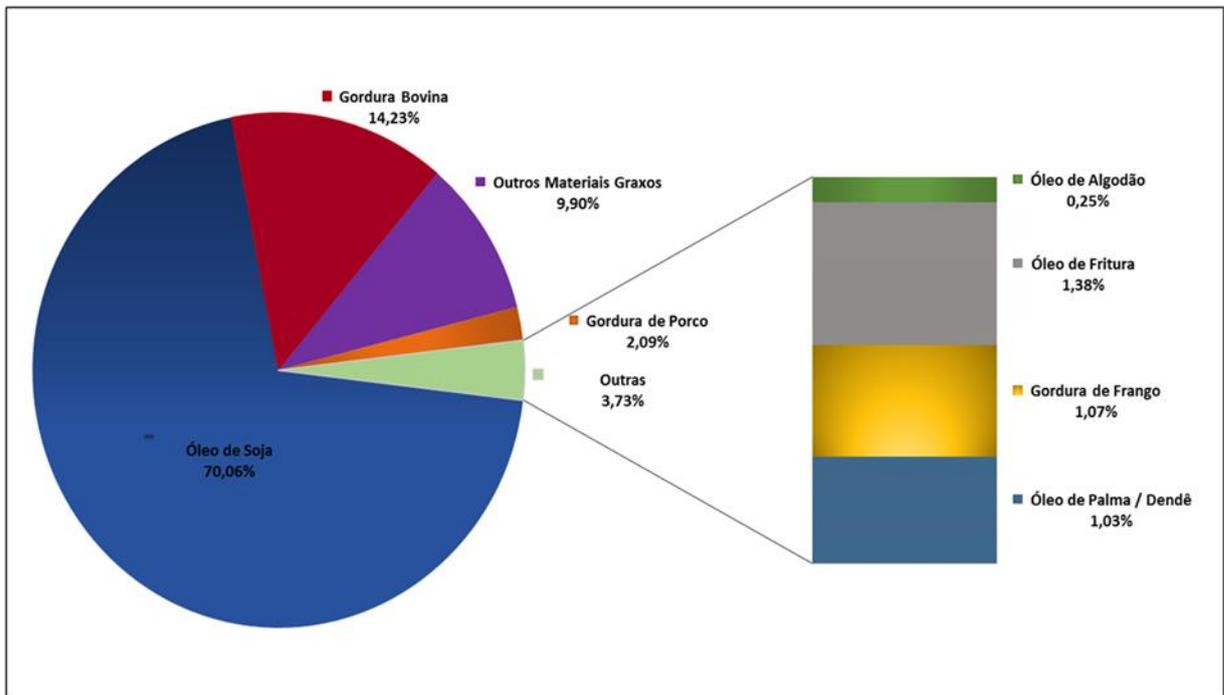
Os óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais, como óleo de fritura, são as principais fontes para produção de biodiesel. Essas substâncias são compostas principalmente por triacilgliceróis (ou triglicerídeos), outros componentes são ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas (RAMOS et al., 2011).

O Brasil apresenta uma grande variedade de matérias-primas: óleos de soja, girassol, mamona, milho, pinhão-manso, algodão, canola, babaçu, buriti, dendê, macaúba e amendoim; fontes de origem animal como sebo bovino, gordura de frangos e suínos. Além dos alternativos óleos de descarte, de vísceras de peixes e de fritura (RAMOS et al., 2016).

A ANP disponibiliza mensalmente, através de planilhas, além de outras informações, o percentual de consumo de cada matéria-prima para produção de biodiesel nacional, difundindo informações relacionadas à indústria em questão. A Figura 3 mostra o perfil nacional de matérias-primas consumidas para Produção de Biodiesel no mês de Setembro de 2017 (ANP, 2017).

O uso de óleo vegetal in natura como biocombustível traz diversos problemas relacionados à combustão, devido à sua baixa qualidade de ignição, ponto de fluidez elevado, altos índices de viscosidade e densidade específica, entre outros. (ZAGONELI e RAMOS, 2001). Por isso, diferentes alternativas para produção de biodiesel são consideradas, visando diminuir a viscosidade dos óleos vegetais e reduzir outros problemas. Entre as metodologias de produção pode-se citar micro emulsão, craqueamento catalítico, esterificação e transesterificação (FERRARI, 2005).

Figura 3 – Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Setembro/2017



Fonte: ANP (2017).

Micro emulsões são dispersões isotrópicas entre fases originalmente não miscíveis, óleo vegetal, álcool (metanol ou etanol) e um surfactante. Craqueamento catalítico (ou pirólise) é o processo de degradação dos óleos e gorduras, convertendo-os em uma mistura alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água, através da aplicação de altas temperaturas (superiores a 450°C), com ou sem o auxílio de um catalisador, e envolve o aquecimento na ausência de ar ou oxigênio (MA e HANNA, 1999).

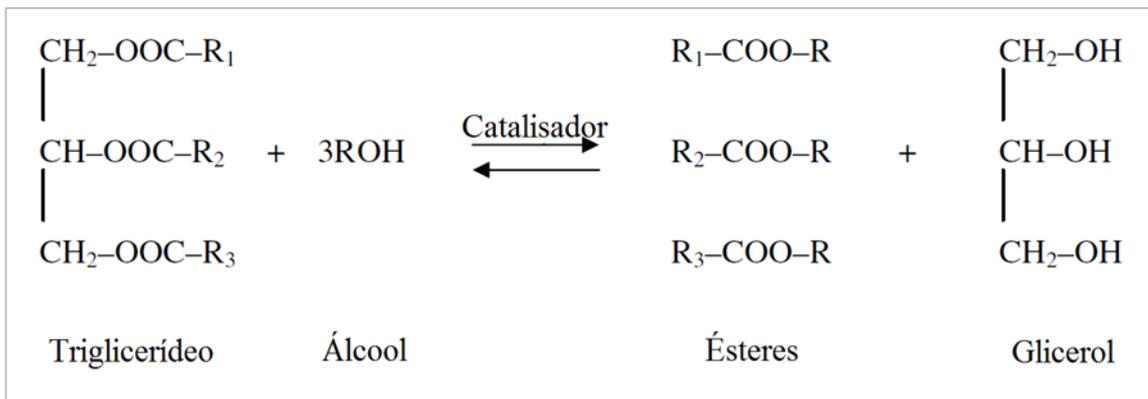
Outra forma de produção de biodiesel é a esterificação de ácidos graxos. Essa reação ocorre entre um ácido e um álcool, formando éster e água. A esterificação assume importância por ser considerada uma rota tecnológica para trabalhar com matérias-primas de alta acidez, usando catalisadores ácidos. O uso desse tipo de reações está associado a processos híbridos, como esterificação seguida de transesterificação, esterificação simultaneamente à transesterificação e a hidrólise seguida de esterificação. Esses processos possibilitam o uso de materiais graxos alternativos, como borras de refino e óleos de fritura (RAMOS et al., 2011).

Na transesterificação, um triglicerídeo reage com álcool produzindo ésteres de ácidos graxos e glicerol. A reação segue essencialmente com a mistura dos reagentes, mas o catalisador se torna essencial para melhorar e acelerar a conversão.

3.1.1 Reação de Transesterificação

A transesterificação consiste de uma sequência de três reações reversíveis consecutivas onde triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos e então diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos seguido pela conversão de monoglicerídeos em glicerol. Em cada passo, um éster é produzido e dessa forma, três moléculas de ésteres são produzidas a partir de uma molécula de triglicerídeo. A transesterificação é o processo atualmente mais usado e mais viável para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, além de gerar glicerol como subproduto, o qual tem um valor comercial (DEMIRBAS, 2009).

Figura 4 – Reação de transesterificação de triglicerídeo com álcool



Fonte: adaptado de Demirbas (2009).

Para a reação, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, é necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para a direita, favorecendo os produtos e aumentando o rendimento. Para uma conversão máxima de ésteres, uma razão molar de 6:1 deve ser usada. Uma razão álcool:óleo muito alta interfere com a separação do glicerol porque há um aumento na solubilidade (MEHER, 2006).

O álcool majoritariamente usado para produção de biodiesel é o metanol. Além da vantagem de baixo custo comparado ao etanol, ele é isento de água com elevada pureza, possui uma cadeia mais curta e com maior polaridade, o que torna mais fácil a separação do glicerol (CORREIA, 2012).

O etanol pode surgir como preferível ao metanol, porque é derivado de produtos agropecuários, é renovável e biologicamente menos nocivo ao meio ambiente. Também podem ser utilizado propanol, butanol, entre outros (DEMIRBAS, 2005).

Além do tipo de álcool e sua razão molar com o óleo, outros fatores que influenciam na reação de transesterificação são: umidade e ácidos graxos livres, tempo e temperatura, velocidade de agitação, tipo e concentração do catalisador. (ALBUQUERQUE, 2008).

Para que seja realizada por completo a reação de transesterificação catalisada por uma base é necessário que o valor dos ácidos graxos livres do óleo seja menor que 3%. Quanto maior a acidez do óleo, menor é a conversão (MEHER, 2006). Todos os materiais usados devem ser substancialmente anidros, o rendimento já pode ser reduzido com apenas 0,3% de água na mistura da reação (FREEDMAN, 1984).

O caráter reversível da reação torna o fator tempo reacional importante, já que assim, haverá um ponto ótimo, que deverá ser observado e levado em consideração (BRANDÃO et al., 2006). O rendimento da reação também está diretamente ligado à temperatura usada. A temperatura, no entanto, não funciona como catalisador. O aumento da mesma acelera a reação, aumenta a energia do meio reacional, mas não diminui a energia de ativação como um catalisador (CORREIA, 2012).

Já os catalisadores podem ser ácidos básicos ou enzimáticos. Os mais empregados são os homogêneos alcalinos, que promovem altas conversões. Dentre estes, os hidróxidos de sódio e potássio têm sido mais amplamente empregados, embora menos ativos que os alcóxidos, por exemplo, pois têm menor custo e promovem resultados satisfatórios. Entretanto, várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, buscando vantagens como possibilidade de reutilização do catalisador e a fácil remoção por um processo de filtração, o que simplifica o processo de purificação do biodiesel (LÔBO, 2009).

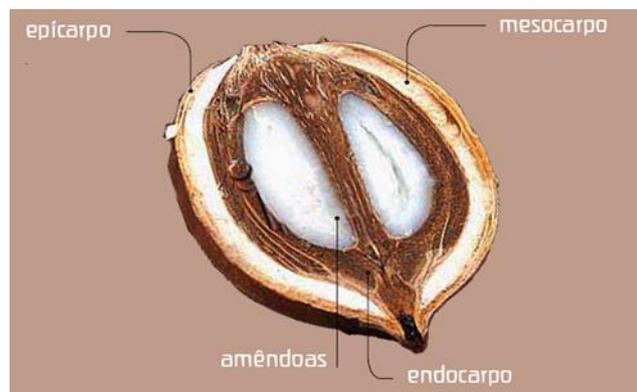
3.1.2 *Babaçu*

Babaçu é um tipo de palmeira (de até 20 m de altura), encontrado naturalmente no Brasil e na Colômbia. Os produtos principais são seu fruto. Os cocos têm formato elíptico e pesam de 90 a 280 g. A fruta tem uma anatomia particular, possuindo uma camada fina externa (epicarpo) que envolve uma segunda camada rica em amido (mesocarpo), e no meio

do coco há a camada mais resistente (endocarpo), onde se encontram as amêndoas, 3 ou 4 por fruta, das quais o óleo é extraído (TEIXEIRA, 2008).

As amêndoas correspondem de 6 a 8% do peso do coco, pesam em média de 3 a 4g, e contêm entre 60 e 68% de óleo, podendo alcançar 72% em condições mais favoráveis de crescimento da palmeira. Elas têm sido o componente do fruto mais aproveitado (SOLER, 2007).

Figura 5 – Corte longitudinal de um coco babaçu



Fonte: adaptado de Carrazza (2012).

A área de abrangência do babaçu corresponde a cerca de 18 milhões de hectares. A coleta e o manejo dos cocos ainda são relativamente rudimentares e envolvem várias questões sociais, sendo de grande importância para várias famílias que sobrevivem da agricultura de subsistência associada à sua exploração (CARRAZZA, 2012). Por sua fraca exploração do ponto de vista econômico e agrícola, o babaçu continua a ser tratado apenas como um recurso marginal (DE PAULA, 2016).

Segundo dados do IBGE da PEVS (Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura), em 2016, foram produzidas 61.390 toneladas de babaçu (amêndoa) em território nacional, uma queda de 21,2% comparado ao ano anterior. Segundo a PEVS de 2015, o Maranhão responde por 94,5% da produção de amêndoas de babaçu. (IBGE, 2017; IBGE, 2016).

O potencial do babaçu continua sendo inexplorado, já que é possível seu aproveitamento para produção de carvão, biocombustível, gás, lubrificante, óleo comestível, cosméticos, entre outros. No que diz respeito à produção de biodiesel, o óleo de babaçu possui características excelentes (LIMA et al., 2007).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) regulamenta a identidade e qualidade dos óleos vegetais para o consumo humano, estabelecendo o seguinte perfil

cromatográfico para o óleo de babaçu (Tabela 1) e as características físico-químicas apresentadas na Tabela 2 (MOUZINHO, 2007).

Tabela 1 – Composição do óleo de babaçu

Ácidos Graxos	Composição (%)
Ácido cáprico (C8:0)	2,6 – 7,3
Ácido caprílico (C10:0)	1,2 – 7,6
Ácido láurico (C12:0)	40 – 55
Ácido mirístico (C14:0)	11 – 27
Ácido palmítico (C16:0)	5,2 – 11
Ácido esteárico (C18:0)	1,8 – 7,4
Ácido oleico (C18:1)	2,0 – 9,0
Ácido linoleico (C18:2)	1,4 – 6,6

Fonte: adaptado de Mouzinho (2007).

Tabela 2 – Características físico-químicas do óleo de babaçu

Propriedades	Limites
Massa Específica, 40°C/25°C	0,911 – 0,914
Índice de refração (n D 40)	1,448 – 1,451
Índice de saponificação	245 – 256
Índice de iodo (Wijs)	10 – 18
Matéria insaponificável, g/100g	Máximo 1,2%
Acidez (g de ácido oleico/100g)	Óleo de babaçu – Máximo 0,3%
	Óleo de babaçu bruto – Máximo 5,0%
Índice de peróxido, meq/kg	Máximo 10

Fonte: adaptado de Mouzinho (2007).

A composição do óleo mostra uma predominância de ácido láurico, o que facilita a transesterificação, pois os ésteres de cadeias curtas interagem mais eficaz e efetivamente com o agente transesterificante e com o catalisador (LIMA et al., 2007).

O óleo é composto principalmente de ésteres saturados. A ausência de ligações duplas confere ao óleo e ao seu biodiesel alta estabilidade oxidativa. Além disso, o óleo de babaçu é convertido em um biocombustível com menores viscosidade e densidade e um maior

número de cetano, especificações melhores que as geradas pelo óleo de soja, matéria-prima mais usada no Brasil (SILVA et al., 2014).

Mouzinho (2007) usou óleo de babaçu para produzir biodiesel de conversões superiores a 90% usando catalisadores heterogêneos como óxidos de cálcio e magnésio e outros, em reações de 3 horas a 60°C. Solis et al. (2016) também estudou a catálise heterogênea de óleo de babaçu, usando CaO/SnO₂ como catalisador, obteve conversão de 89,56%, numa reação de 2 horas a 54,1°C. Caland et al. (2009) usou CoO/Al₂O₃ como catalisador para transesterificação do óleo de babaçu, obtendo conversão de 98,2%. Lima et al. (2007), Santos et al. (2009) e Ferrari e Soler (2015) também analisaram o biodiesel de babaçu em seus trabalhos.

3.1.3 Especificações do Biodiesel

A ANP é responsável por determinar as especificações do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade do mesmo, para que o biocombustível possa substituir total ou parcialmente o óleo diesel de maneira adequada. Assim como também é função do órgão a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria em questão. A Resolução ANP N° 45 de 25/8/2014 (DOU de 26/8/2014) estabelece as especificações físico-químicas e os métodos que devem ser empregados no controle de qualidade do biodiesel (ANP, 2016).

Tabela 3 – Especificações ANP para biodiesel

Propriedades	Limites
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C (kg/m³)	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm²/s)	3,0 a 6,0
Teor de água (mg/kg)	200,0 máx.
Contaminação Total (mg/kg)	24 máx.
Ponto de fulgor (°C)	100,0 mín.
Teor de éster (% massa)	96,5 mín.
Cinzas sulfatadas (% massa)	0,020 máx.
Enxofre total (mg/kg)	10 máx.
Sódio + Potássio (mg/kg)	5 máx.

Cálcio + Magnésio (mg/kg)	5 máx.
Fósforo (mg/kg)	10 máx.
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C	1 máx.
Número Cetano	Anotar
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	Anotar
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,50 máx.
Glicerol livre (% massa)	0,02 máx.
Glicerol total (% massa)	0,25 máx.
Monoacilglicerol (% massa)	0,7 máx.
Diacilglicerol (% massa)	0,20 máx.
Triacilglicerol (% massa)	0,20 máx.
Metanol e/ou Etanol (% massa)	0,20 máx.
Índice de Iodo (g/100g)	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	8 mín.

Fonte: adaptado de ANP (2017).

3.2 Catalisadores Heterogêneos

A catálise homogênea apresenta certos problemas como a impossibilidade de reuso do catalisador, a saponificação e a difícil separação do glicerol, que gera com o maior número de etapas de purificação, um grande volume de água residual no processo. Esses aspectos levaram ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Estes ampliam a sustentabilidade do processo de produção de biodiesel (ZABETI et al., 2009).

O estudo de enzimas como catalisadores para transesterificação tem ganhado espaço ultimamente porque enzimas toleram teores de ácidos graxos livres e água. As reações podem ocorrer a temperaturas moderadas e produzem altos rendimentos, mas esse método não pode ser usado na indústria devido ao elevado custo das enzimas, e a problemas relacionados à desativação das mesmas causada por impurezas no sistema (DI SERIO et al, 2008).

Nesse contexto, os inúmeros atributos positivos da catálise heterogênea se sobressaem, tais como: o catalisador pode ser reciclado durante sua vida útil; há mínima geração de água residual; facilita consideravelmente a separação do glicerol, que apresenta maior pureza; recuperação do catalisador feita por filtração, já que este não se mistura com o óleo ou com o álcool (CHOUCHAN e SARMA, 2011).

Todavia, esse método também apresenta desvantagens. Uma das principais é a desativação dos catalisadores com o tempo, causada por fenômenos como intoxicação, sinterização, lixiviação e formação de coque. A formação de coque é definida como sendo a deposição física de espécies da fase líquida para a superfície do catalisador, tanto do suporte como da fase ativa, acarretando com isso o bloqueio de poros e sítios ativos (LIMA, 2015).

A intoxicação, absorção dos reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios ativos é particularmente evidente quando a reação envolve óleos usados. A lixiviação é o aspecto mais crítico, que além de aumentar o custo operacional devido à necessidade de repor o catalisador, também leva à contaminação do produto final, o que pede etapas adicionais de neutralização e eliminação das impurezas (SIVASAMY et al., 2009).

Também há problemas na transferência de massa nas interações das fases sólido-líquido e na estabilidade do catalisador. As limitações da difusão reduzem a taxa de reação (SOLIS et al., 2016).

Ainda assim, todas as vantagens apontadas levam à produção de um biodiesel e glicerol de alta pureza, o que facilita o cumprimento das especificações das normas da qualidade do biodiesel e a rentabilização do glicerol como subproduto (CORREIA, 2012).

O processo da reação de transesterificação heterogênea é descrito por Mouzinho (2007) da seguinte maneira: na mistura reacional, o triglicerídeo e o álcool sofrem uma difusão para a fase gás, suas moléculas são então adsorvidas na superfície do catalisador, onde estão os sítios ativos que processam a reação. Em seguida, há uma adsorção dissociativa das moléculas de triglicerídeo e álcool e uma difusão na superfície do catalisador ocorrendo a reação com os compostos dissociados formando os produtos ésteres e glicerol, que são então desorvidos para o meio reacional.

Cordeiro et al. (2011), em seu trabalho, apontou várias classes de catalisadores heterogêneos: zeólitas, óxidos metálicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos e materiais lamelares.

O desempenho dos catalisadores heterogêneos está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos. Os sólidos básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, mas, ainda assim, eles apresentam maior atividade e taxa de reação mais rápida quando comparados aos catalisadores ácidos (DI SERIO et al., 2008).

Uma abordagem recente interessante para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos é o uso de matérias-primas ricas em carbonatos naturais de magnésio/cálcio, pois são de baixo custo e amplamente disponíveis. Tais materiais incluem a dolomita, a calcita, cascas residuais, entre outros (BARROS, 2015).

3.2.1 Dolomita

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é um duplo carbonato básico de cálcio e magnésio, sendo composto por 45,7% de MgCO_3 e 54,3% de CaCO_3 (SHAHRAKI et al., 2009). É um mineral comum presente em rochas sedimentares continentais e marinhas e rochas metamórficas. A dolomita é formada pela substituição através de troca iônica de cálcio por magnésio na calcita (CaCO_3) e é largamente abundante na natureza, portanto tem um custo baixo e não é tóxica (CORREIA et al., 2015).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro de 2010 elaborado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a reserva de dolomita do Brasil era de 6.516.231.305 toneladas, sendo mais de 2 bilhões de toneladas lavráveis. A produção bruta comercializada de dolomita e magnesita no ano do estudo foi de 1.883.773 toneladas, tendo um valor associado de 6.526.141 reais.

Esse mineral é usado na agricultura, em construções e em indústrias, incluindo produção de ferro e aço, manufatura de vidro e fabricação de plásticos, tintas, borrachas, adesivos e selantes. (WILSON et al., 2008). No Brasil, de acordo com o Anuário Mineral de 2010, os principais usos da dolomita foram nas indústrias de cimento, siderurgia, fundição, vidro, como corretivo de solos e na construção civil.

Ultimamente, a dolomita vem recebendo atenção como catalisador na transesterificação de óleos vegetais devido à sua alta basicidade, baixo custo, menos toxicidade e por ser pouco agressiva ao meio ambiente (NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2007).

Para ser usado como catalisador, o mineral é ativado por calcinação, que resulta em sua decomposição, dando origem aos óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO). Esse processo ocorre em duas etapas: primeiro, a decomposição de MgCO_3 e formação de MgO na faixa de temperatura de 350°C a 545° ; e segundo, a decomposição de CaCO_3 e formação de CaO na temperatura de 825°C . A reação pode ser escrita da seguinte forma (ILGEN, 2011):



Trabalhos mostram que o óxido de magnésio apresenta atividade catalítica somente quando a reação ocorre a temperaturas mais altas (180°C) (ILGEN, 2011). Portanto, não é o componente efetivo no caso do uso da dolomita como catalisador, mas sua presença age como um suporte. Como resultado, a textura da dolomita depois da ativação é diferente dos carbonato e hidrato de cálcio puro (NIU et al., 2014).

Já o óxido de cálcio é amplamente estudado como catalisador, uma vez que possui elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol e baixo custo. Diversos trabalhos descrevem a superioridade do desempenho do CaO, mostrando que é bastante eficiente para transesterificação de óleos vegetais (KOUZU e HIDAKA, 2012).

Correia et al. (2015) usou dolomita como catalisador na transesterificação de óleos de canola e girassol, obtendo conversões de 98% e 96%, respectivamente, para reações feitas em 60°C durante 4 horas. Azduwin et al. (2016), em seu trabalho com dolomita, obteve um biodiesel com conversão de 96,7%, a partir de óleo de fritura em reações de 2 horas a 60°C. Também foi investigada dolomita como catalisador para biodiesel nos trabalhos de Wilson et al. (2008), Ilgen (2011), Buasri et al. (2015), Olivia et al. (2017), entre outros.

Uma alternativa usada para estabilizar os óxidos básicos contra a lixiviação ou para aumentar a força básica e melhorar a atividade catalítica do material é o uso de suportes que facilitem a dispersão, onde a interação suporte – fase ativa pode prevenir a lixiviação (ALBA-RUBIO et al., 2010).

Nesse sentido, Nur et al. (2014) modificou a dolomita natural dopando-a por um método de impregnação com dois sais de metais diferentes, SnCl_2 e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e investigou a ação do material obtido como catalisador para transesterificação de óleo de palma a 65°C por 4 horas, atingindo um rendimento de 94% para a dolomita com zinco e 99,98% para a que continha estanho. Em ambos os casos, a área superficial do catalisador aumentou com a adição dos metais, provendo mais sítios ativos que auxiliam na reação. Também, a inclusão levou a um aumento da basicidade do material. A reação com a dolomita natural mostrou um rendimento de 98% nas mesmas condições.

O trabalho de Ngamcharussrivichai et al. (2007) apresentou resultados diferentes do anterior no estudo da modificação da dolomita com outros metais, usada como catalisador na transesterificação de óleo de palmiste. No caso, um método de precipitação foi usado para preparar a dolomita com os sais nitratos de magnésio, cálcio, bário, alumínio e lantânio. Nas mesmas condições de reação de 60°C e 3 horas, a conversão para a dolomita natural foi de 96,1%, maior que as dos materiais modificados, dentre os quais o que apresentou maior conversão de 95% foi o dopado com cálcio. Nos experimentos, foi observada uma redução da área superficial do catalisador quando acrescentados os metais e também que a atividade catalítica estava diretamente relacionada ao teor de CaO no material final. Concluiu-se que é provável que os sítios básicos das dolomitas modificadas sejam basicamente do CaO presente na dolomita natural calcinada, enquanto os óxidos gerados dos metais precipitados têm pequena parte na contribuição para a transesterificação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais usados para este estudo foram: óleo de coco babaçu da marca Leve, produzido no Estado do Maranhão; álcool metílico (metanol) P.A. (99,8% mín.) da marca Synth; dolomita obtida da Indústria ITAMIL – Mineração Ltda., de Fortaleza-CE; heptadecanoato de metila (99,5%) da marca Sigma-Aldrich como padrão interno e heptano P.A., da marca Neon para as análises cromatográficas.

4.2 Preparação e ativação dos catalisadores

A dolomita foi fornecida na forma de pó (Figura 6), já pronta para etapas de dopagem e ativação por tratamento térmico. Os catalisadores modificados com metais já foram recebidos prontos para este trabalho e foram preparados como explanado a seguir. Essas modificações foram utilizadas visando uma melhoria na estabilidade do catalisador, que pode ocorrer com a interação dos suportes com a fase ativa, para investigar se esses suportes metálicos deixam o material natural mais estável contra a lixiviação.

Figura 6 – Dolomita em pó



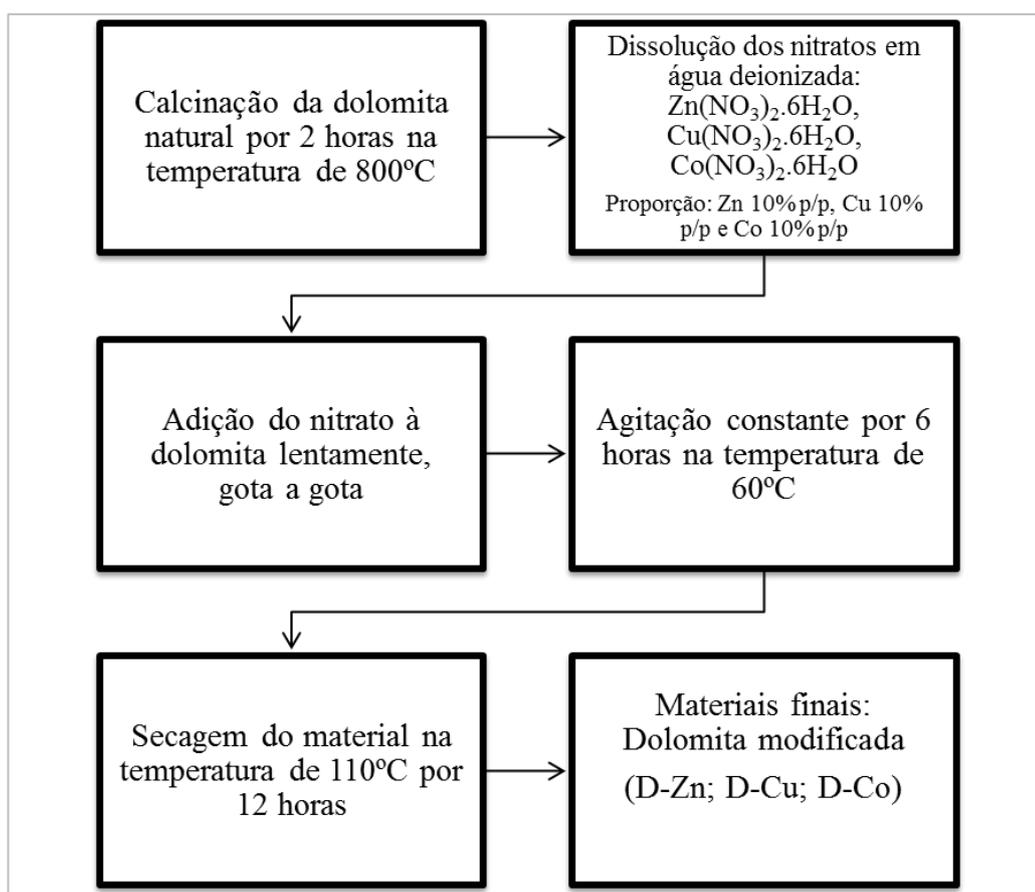
Fonte: elaborada pela autora.

Para fazer a modificação do material, utilizou-se uma adaptação do método de imersão proposto no trabalho de Liu et al. (2012), que usou dolomita modificada para

produção de hidrogênio a partir de glicerol. A adaptação foi feita com parâmetros usados na dissertação de mestrado de Barros (2015).

Uma alíquota da dolomita natural foi retirada para dopar o material em três partes diferentes. A primeira parte foi dopada com zinco, a segunda, com cobre e a terceira, com cobalto, numa proporção de 10% p/p. Obteve-se, no final do procedimento, 15g de cada material não calcinado. A Figura 7 mostra um esquema da metodologia empregada.

Figura 7 – Esquema do processo de modificação da dolomita natural



Fonte: elaborada pela autora.

Quatro catalisadores foram usados, portanto, nas reações de transesterificação. A dolomita natural foi denotada como D-Nat, os materiais modificados foram denotados D-Zn, D-Cu e D-Co de acordo com o metal utilizado.

Imediatamente antes das reações, cada um dos catalisadores foi calcinado em uma mufla na temperatura de 850°C durante 3 horas numa taxa de aquecimento de 30°C/min, condição usada no trabalho de Correia (2015), que identificou que nessa temperatura há uma

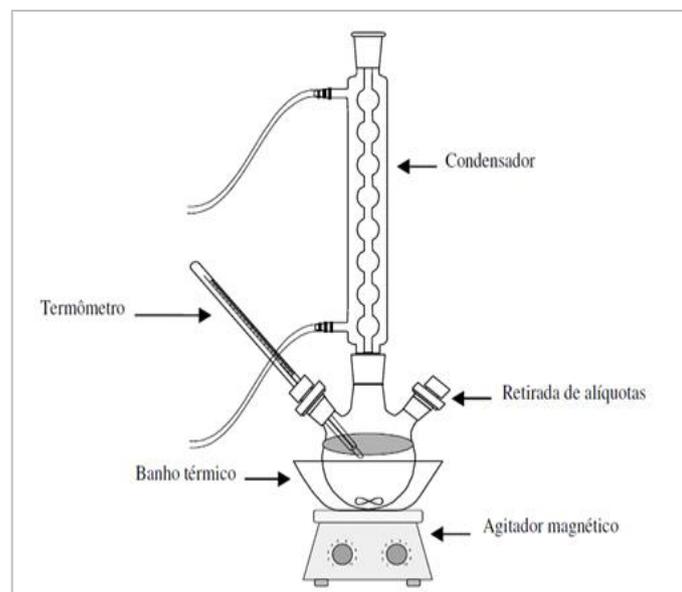
maior formação de óxidos. O tratamento térmico promove a ativação da dolomita, com sua decomposição nos óxidos de cálcio e magnésio.

4.3 Procedimento reacional

Para testar a capacidade catalítica dos materiais (D-Nat, D-Zn, D-Cu e D-Co), foram realizadas reações de transesterificação de óleo de babaçu com metanol. As condições usadas para as reações foram um conjunto de parâmetros observados na literatura, encontrados nos trabalhos de Ilgen (2011), Nur et al. (2014), Meher et al. (2006) e Correia (2012).

Cada reação foi feita em um balão de fundo redondo com três entradas, equipado com condensador e agitador magnético, como representado na Figura 8. Primeiramente, o óleo de babaçu foi adicionado no balão e aquecido. Depois foram adicionados o metanol e o catalisador previamente calcinado. Em todas as reações utilizou-se uma razão molar de 1:6 (óleo: metanol), uma massa de catalisador 1,5% p/p em relação à massa de óleo pesada e a temperatura de 60°C durante o processo.

Figura 8 – Esquema do sistema reacional



Fonte: Saboya (2012).

Um ensaio cinético usando D-Nat foi realizado para avaliar o tempo de equilíbrio da transesterificação. O acompanhamento do desempenho da reação com o tempo foi feito através da coleta de alíquotas durante a reação, retiradas nos tempos de 1, 2, 3 e 4 horas. O

ensaio cinético para os demais catalisadores (D-Co, D-Cu e D-Zn) foi feito até o tempo de equilíbrio encontrado para D-Nat, já que o objetivo é a comparação entre os catalisadores modificados e o material natural.

Após o término das reações, o catalisador foi separado por filtração a vácuo, e a mistura reacional foi depositada em funil de decantação para separação das fases ésteres metílico e glicerol, de um dia para o outro. O metanol em excesso foi posteriormente removido do biodiesel por meio de um equipamento de rotavapor a uma temperatura de 80°C por 30 minutos. Depois o biodiesel foi filtrado novamente para eliminação de resquícios dos catalisadores. Em seguida, foram realizadas análises de cromatografia gasosa.

Figura 9 – Separação das fases biodiesel e glicerol



Fonte: elaborada pela autora.

4.3.1 Reuso dos catalisadores

D-Nat, D-Zn, D-Cu e D-Co calcinados foram usados em dois ciclos seguidos de transesterificação. Após o primeiro ciclo, depois de separado da mistura reacional, o catalisador foi lavado com metanol, secado numa mufla na temperatura de 100°C durante 1 hora e armazenado num dessecador até o momento da reação seguinte.

A reutilização dos catalisadores foi feita para analisar se haveria a conservação do rendimento em um segundo ciclo de reação, e dessa forma, mostrando se os suportes metálicos previnem a lixiviação do material para o meio reacional, a partir de uma maior estabilidade do catalisador.

4.4 Análise dos catalisadores por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita para observação da superfície dos materiais. O equipamento usado foi um microscópio eletrônico de varredura da FEI Company, modelo INSPECT S50 V e as análises foram realizadas pela Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. A técnica de EDS possibilita a caracterização química da amostra, da composição elementar do material, essas informações, qualitativas e quantitativas, são obtidas pela captação dos raios-X característicos resultantes da interação do feixe primário de elétrons com a amostra. A espectroscopia foi realizada para atestar a presença dos metais nas dolomitas dopadas. As amostras de dolomita precisaram ser metalizadas com ouro antes da análise, pois não são condutoras de corrente elétrica.

4.5 Quantificação do biodiesel

O teor de FAME (Fatty Acid Methyl Ester) no biodiesel é um parâmetro que caracteriza a conversão da reação, previsto na Resolução ANP N° 45, a porcentagem mínima exigida é de 96,5% em massa.

A cromatografia gasosa é a técnica mais utilizada para análises de biodiesel. Os métodos internacionais para determinação do teor de FAME através da cromatografia gasosa, como a EN 14105, têm sido largamente utilizados no Brasil. Porém, para biocombustíveis produzidos a partir de algumas matérias-primas alternativas, alguns problemas são encontrados, o que é o caso do óleo de babaçu. Este óleo é predominantemente composto de ácido láurico (C_{12}), enquanto o método descrito na norma EN 14105 se adequa ésteres metílicos entre C_{14} e C_{24} (FARIA, 2013).

Nesse contexto, as análises para determinar o teor de FAME no presente trabalho foram feitas utilizando um cromatógrafo de gás Varian 450-GC equipado com uma coluna capilar DB-WAX ($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) e um detector de ionização de chama e o método usado apresentou os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 80°C por 2 minutos seguidos de uma rampa de $15^\circ\text{C}/\text{minuto}$ até uma temperatura final de 200°C com uma permanência de 28 minutos, a temperatura do injetor e do detector de 250°C .

A preparação da amostra consistiu em pesar cerca de 250 mg do biodiesel e depois adicionar 5 mL de uma solução de heptadecanoato de metila em heptano, na concentração de $10\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, usada como padrão interno. A mistura foi homogeneizada e

então 1 μL foi injetado no cromatógrafo. O cálculo do teor de ésteres metílicos foi feito a partir da Equação (1):

$$Y_{FAME} \left(\% \frac{p}{p} \right) = \left[\frac{\sum A_t - A_{pi}}{A_{pi}} \right] \frac{C_{pi} \cdot V_{pi} \cdot 100}{m} \quad (1)$$

Onde:

Y_{FAME} = teor de ésteres

A_t = área total dos picos de ésteres

A_{pi} = área do pico do padrão interno heptadecanoato de metila

C_{pi} = concentração da solução de heptadecanoato de metila, em mg/mL

V_{pi} = volume usado da solução de heptadecanoato de metila, em mL

m = massa da amostra de biodiesel, em mg

4.6 Caracterização do óleo de babaçu e do biodiesel

As propriedades do óleo de babaçu e do biodiesel foram avaliadas através das análises de: índice de acidez (IA), massa específica a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C.

4.6.1 Índice de acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos livres presentes em 1 grama da amostra.

A metodologia para a determinação do índice de acidez foi a mesma usada no trabalho de Correia (2012), que se baseou no método da American Oil Chemist' Society (AOCS) com algumas modificações.

Pesou-se aproximadamente 2 gramas da amostra do biodiesel em um frasco erlenmeyer. Adicionou-se 25 mL de álcool etílico neutro e duas gotas de indicador fenolftaleína. A mistura foi titulada com solução de hidróxido de sódio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ até a identificação visual da mudança da coloração da amostra para rósea.

O índice de acidez foi calculado a partir da Equação (2):

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot M \cdot 56,11}{P} \quad (2)$$

Onde:

V = volume em mL de solução gasto na titulação

f = fator de correção da solução

M = molaridade da solução

P = massa em gramas (g) da amostra

4.6.2 Massa específica e viscosidade cinemática

A massa específica e a viscosidade cinemática das amostras foram determinadas utilizando o viscodensímetro digital Antor Paar modelo SVM 3000-Stabinger. A metodologia empregada para determinação da massa específica a 20 °C foi baseada na norma ASTM D445 e para a determinação da viscosidade cinemática a 40 °C, na norma ASTM D7042.

O procedimento para ambos os testes consistiu na injeção de 5,0 mL da amostra na célula do equipamento. A leitura foi feita diretamente no visor do equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise dos catalisadores por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As Figuras 10 a 12 mostram as imagens obtidas pela análise com o microscópio eletrônico de varredura; as Figuras de 13 a 20, os espectros de EDS dos quatro catalisadores em sua forma natural e calcinada, obtidos através do mesmo equipamento; e as Figuras 21 a 24, parte dos mapas químicos das amostras calcinadas.

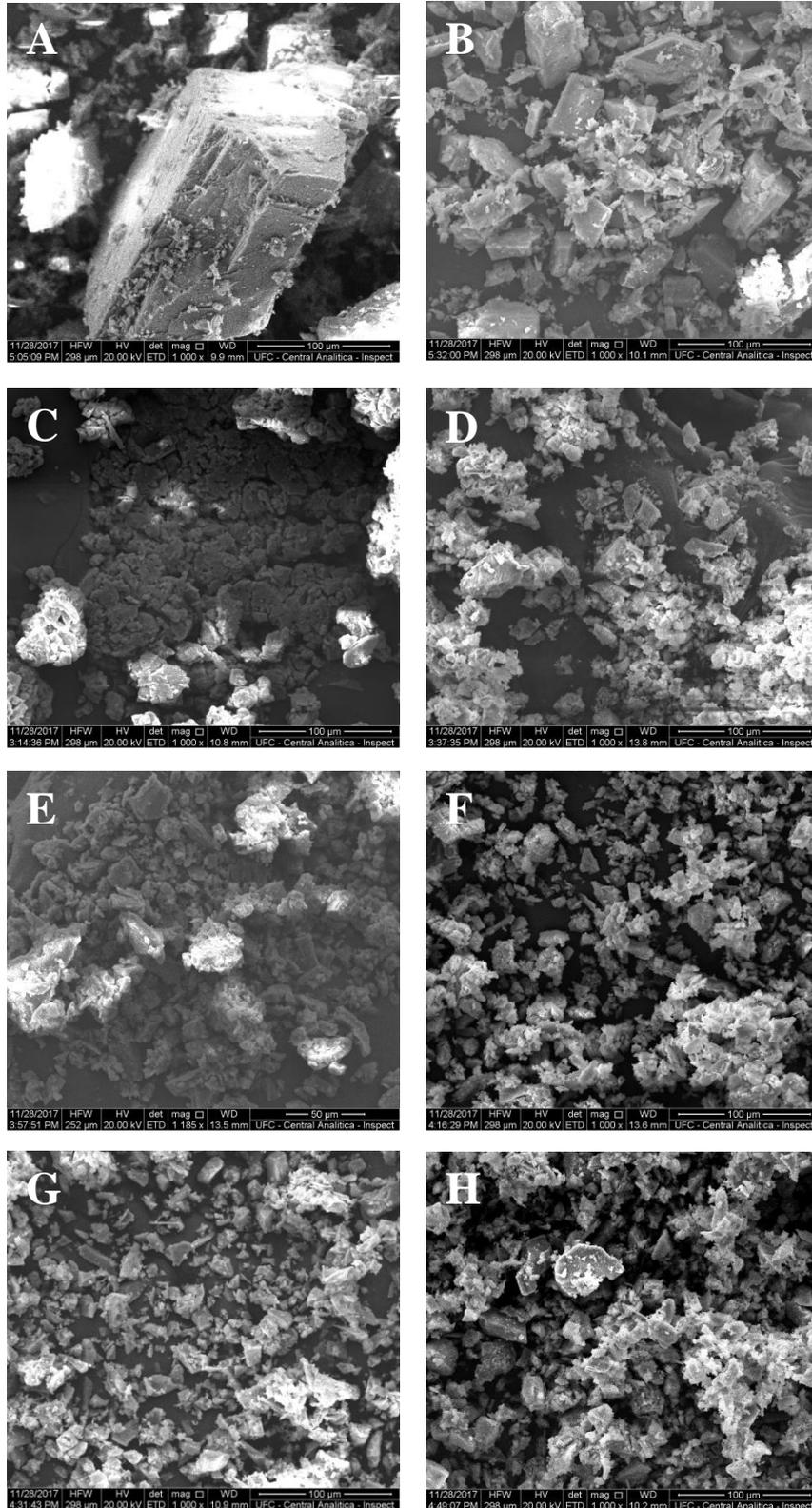
A análise de MEV mostra a morfologia dos materiais, através de imagens ampliadas e tridimensionais. As ampliações escolhidas foram de 1000x, 5000x e 15000x. As dolomitas antes e depois da calcinação exibem superfícies e com tamanhos de partículas bastante irregulares. Antes da calcinação, a superfície dos materiais tem uma aparência mais lisa. Após o tratamento térmico, pode-se perceber uma maior quantidade de finos e uma aparente rugosidade nas superfícies. Segundo Barros (2015), o aparecimento de finos se justifica por uma menor resistência mecânica do material calcinado e a rugosidade ocorre em decorrência da decomposição dos grupos carbonato (CO_3), na qual a liberação de CO_2 para formação dos óxidos de cálcio e magnésio dá origem a pequenos poros na superfície.

A espectroscopia de energia dispersiva foi feita para obtenção de informações químicas sobre os elementos presentes nos catalisadores, para que se pudesse analisar o resultado do processo de dopagem de metais na dolomita, observando a presença dos mesmos nos espectros obtidos através do equipamento.

Os espectros de EDS mostram para todas as amostras uma composição predominante de cálcio e magnésio e porcentagens pequenas de silício e ferro. Ainda para todas as amostras, a calcinação causa um aumento na concentração na superfície de cálcio e magnésio, e uma redução no carbono e oxigênio. A decomposição térmica do calcário natural causa a formação de CaO e MgO e a liberação de CO_2 , como citado anteriormente.

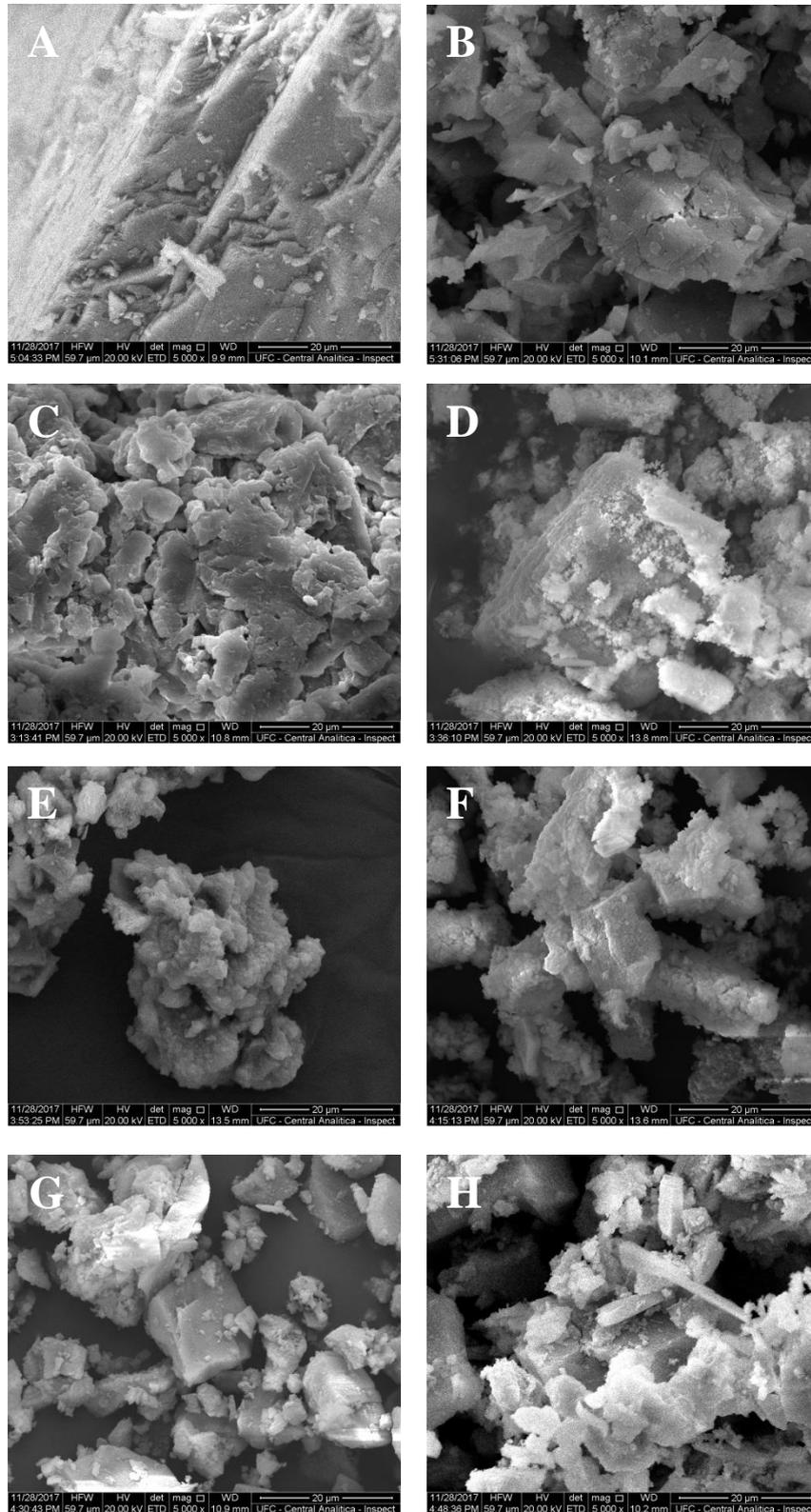
Para D-Co, D-Cu e D-Zn, foi comprovado a presença de cada metal na superfície de cada amostra específica, mas num percentual menor que 10% p/p, proporção utilizada no processo de dopagem. Os valores da composição dos metais na superfície dos catalisadores calcinados foram 5,1% p/p, 5,0% p/p, e 3,0% p/p, respectivamente, cobalto, cobre e zinco. Os mapas químicos de EDS das amostras calcinadas mostram que tanto cálcio e magnésio, quanto os metais das modificações em questão estão distribuídos de maneira homogênea na superfície dos materiais.

Figura 10 – Microscopias Ampliação de 1000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada



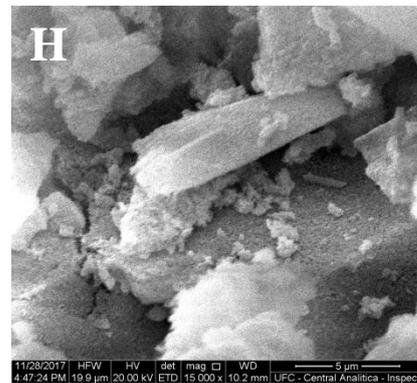
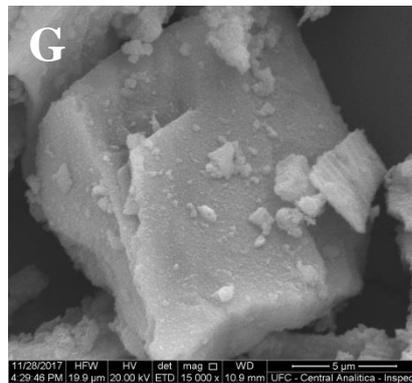
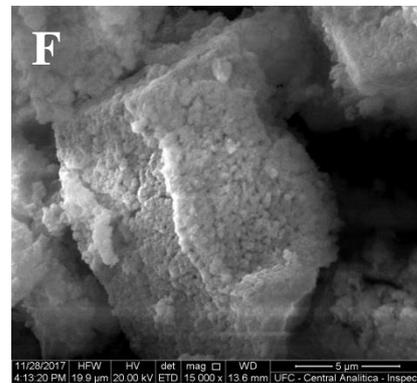
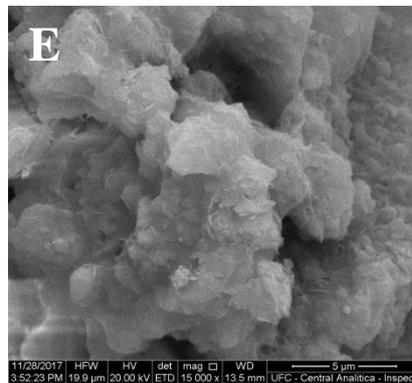
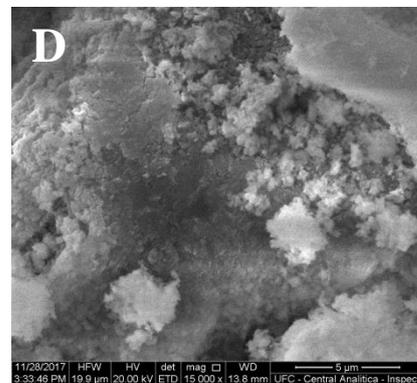
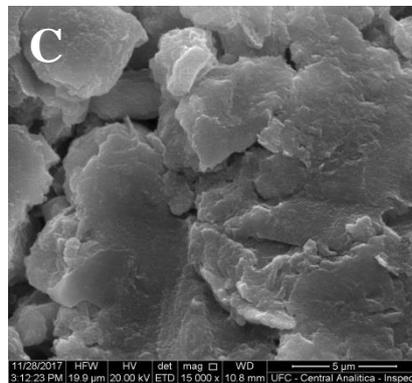
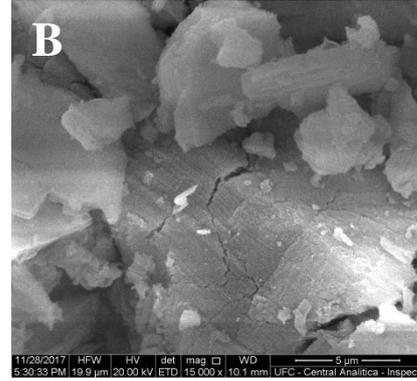
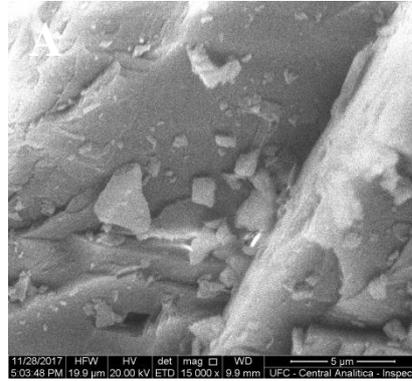
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 11 – Microscopias Ampliação de 5000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada



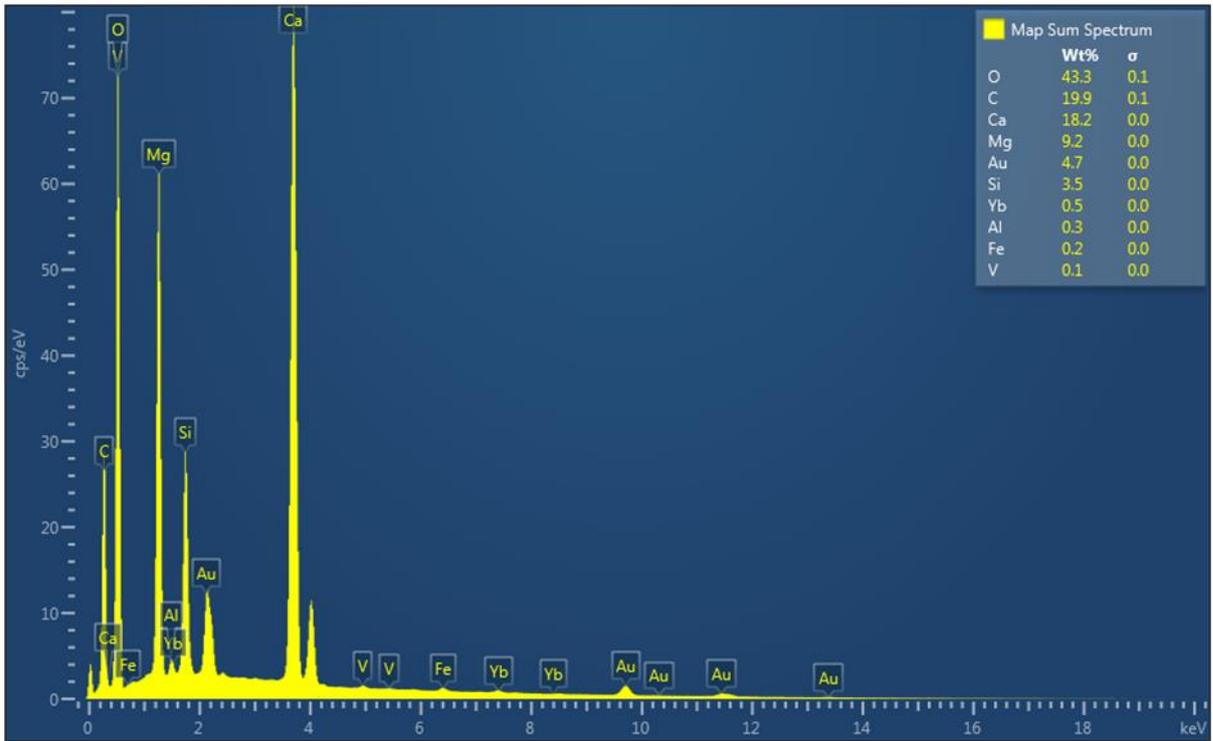
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 12 – Microscopias Ampliação de 15000x A) D-Nat B) D-Nat calcinada C) D-Co D) D-Co calcinada E) D-Cu F) D-Cu calcinada G) D-Zn H) D-Zn calcinada



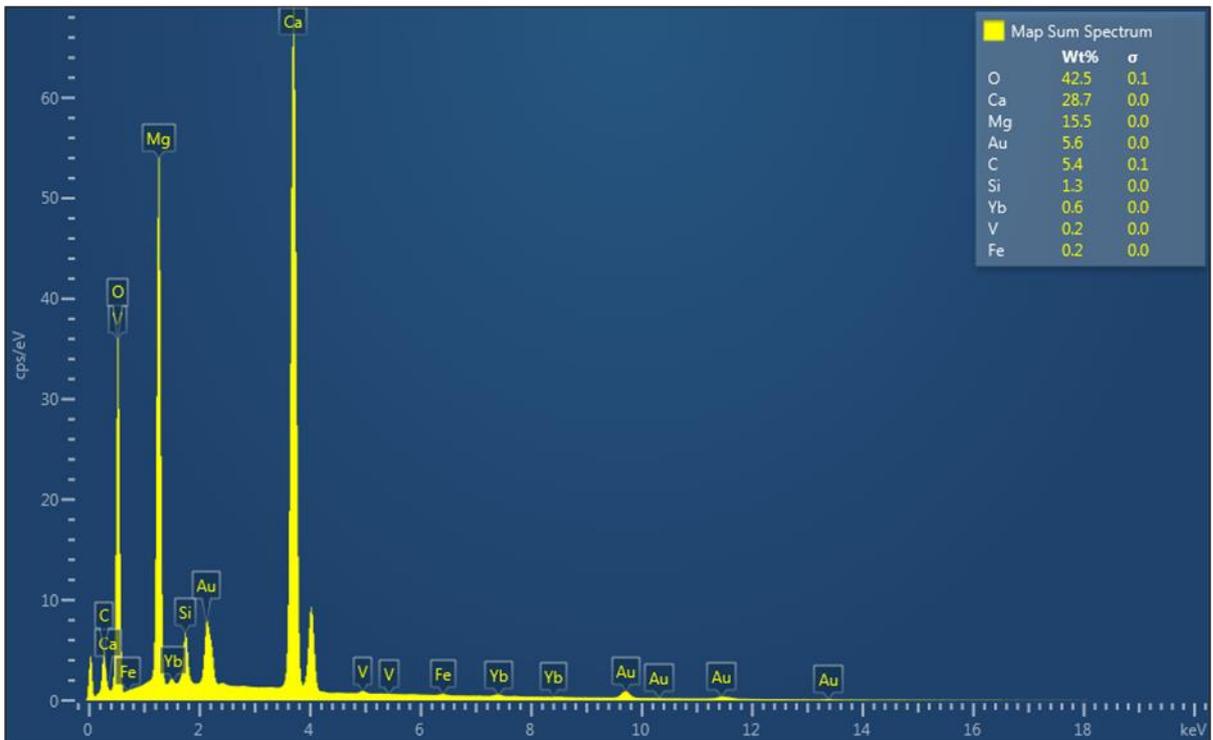
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 13 – Espectro de EDS de D-Nat



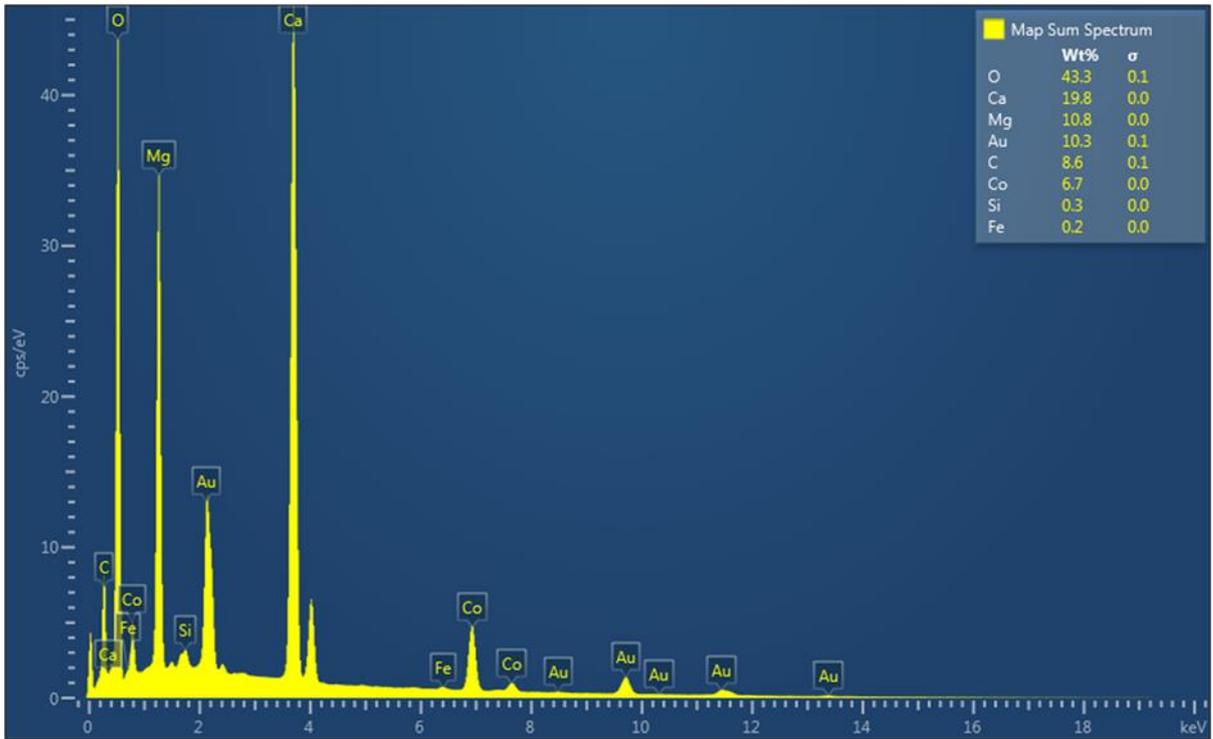
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 14 – Espectro de EDS de D-Nat calcinada



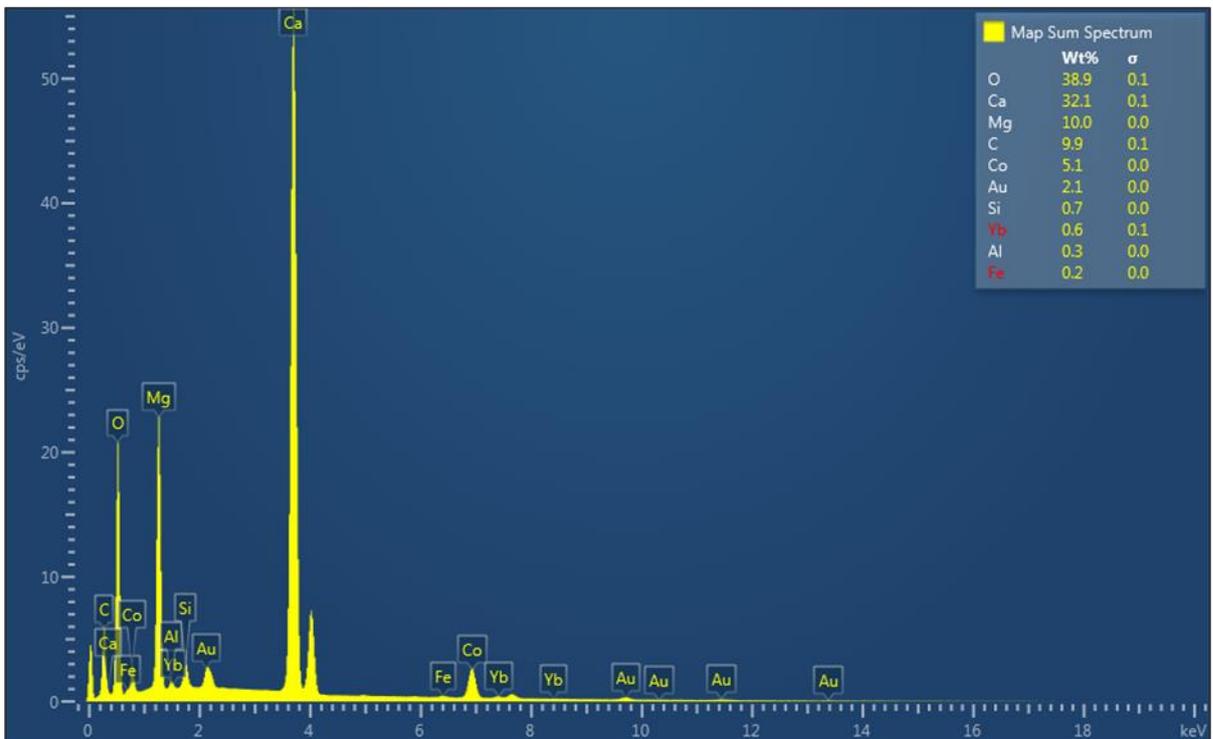
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 15 – Espectro de EDS de D-Co



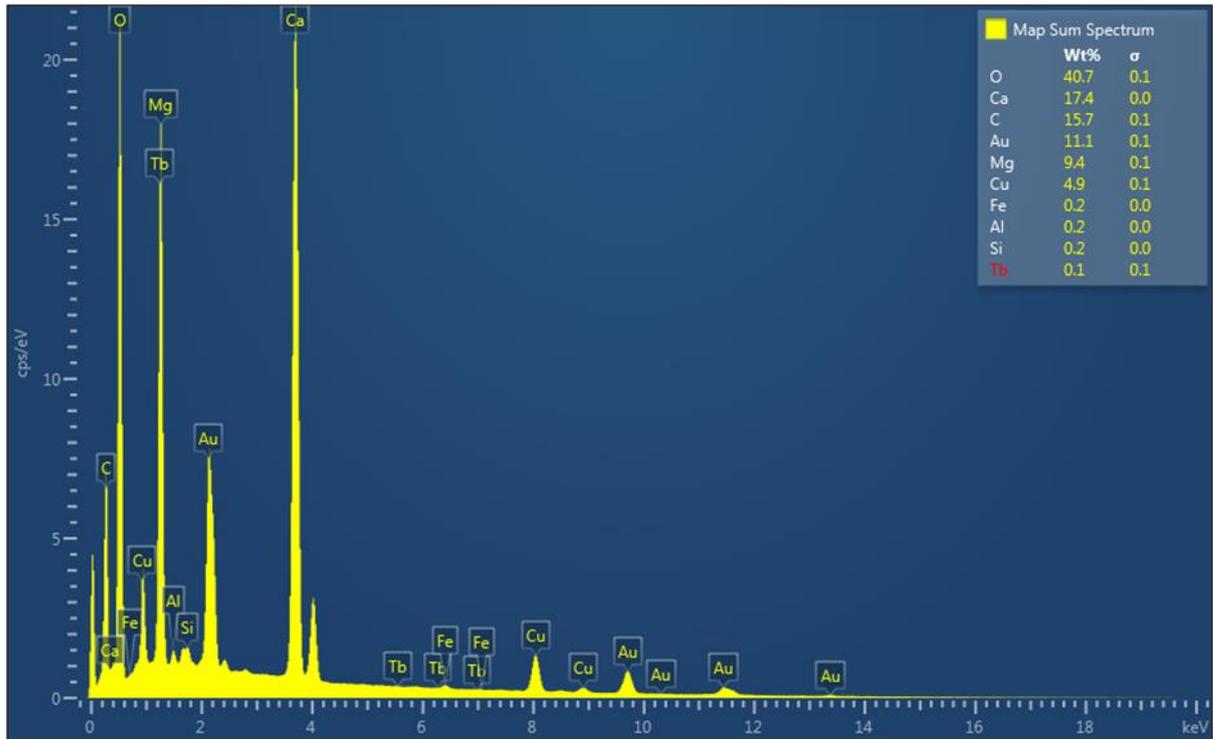
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 16 – Espectro de EDS de D-Co calcinada



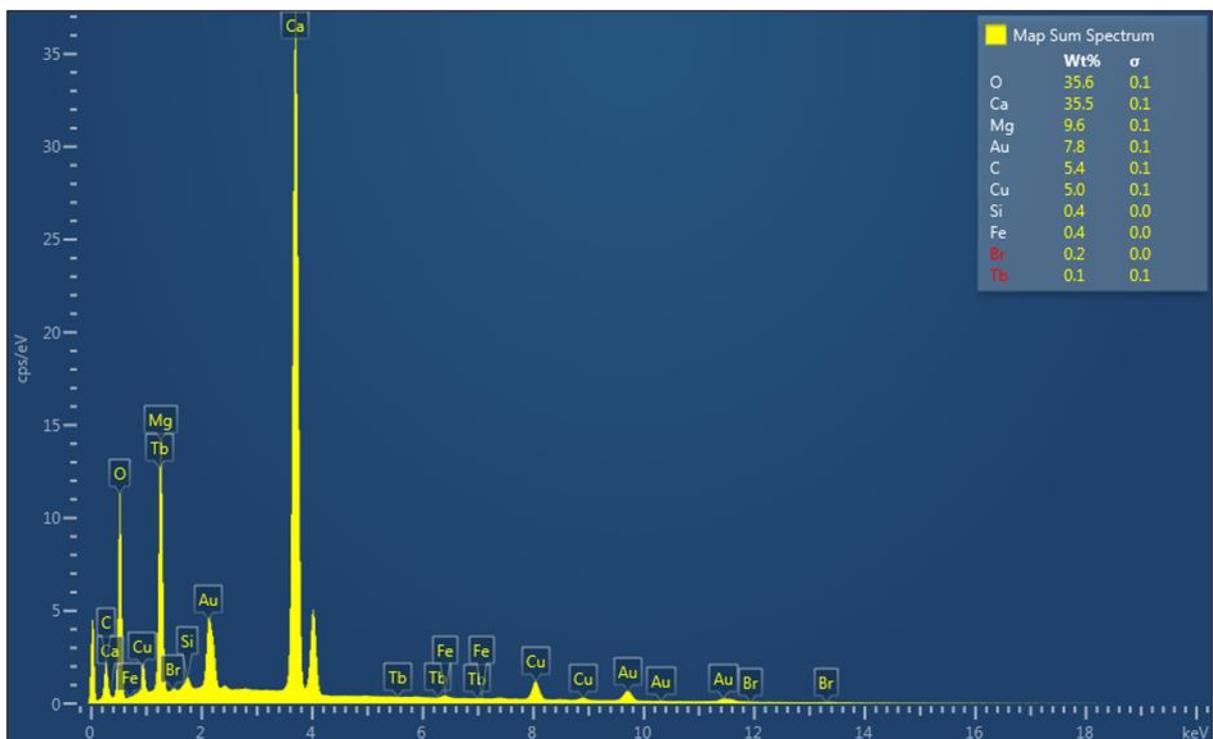
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 17 – Espectro de EDS de D-Cu



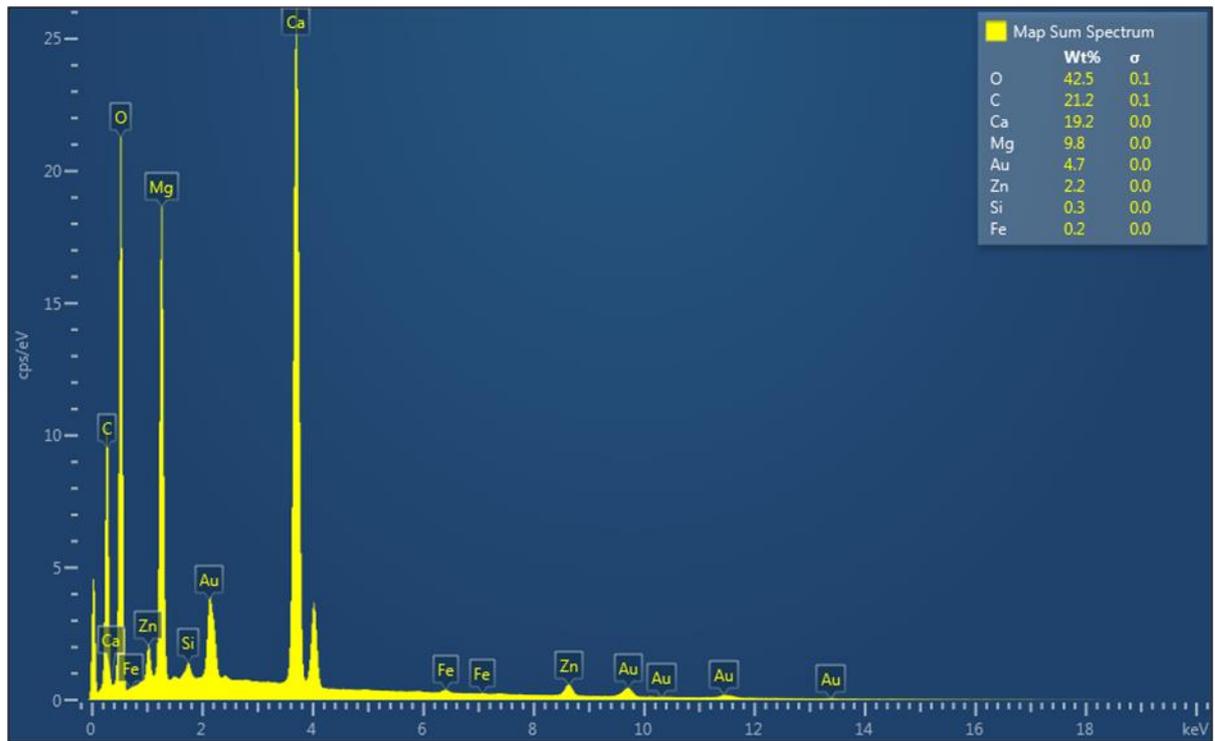
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 18 – Espectro de EDS de D-Cu calcinada



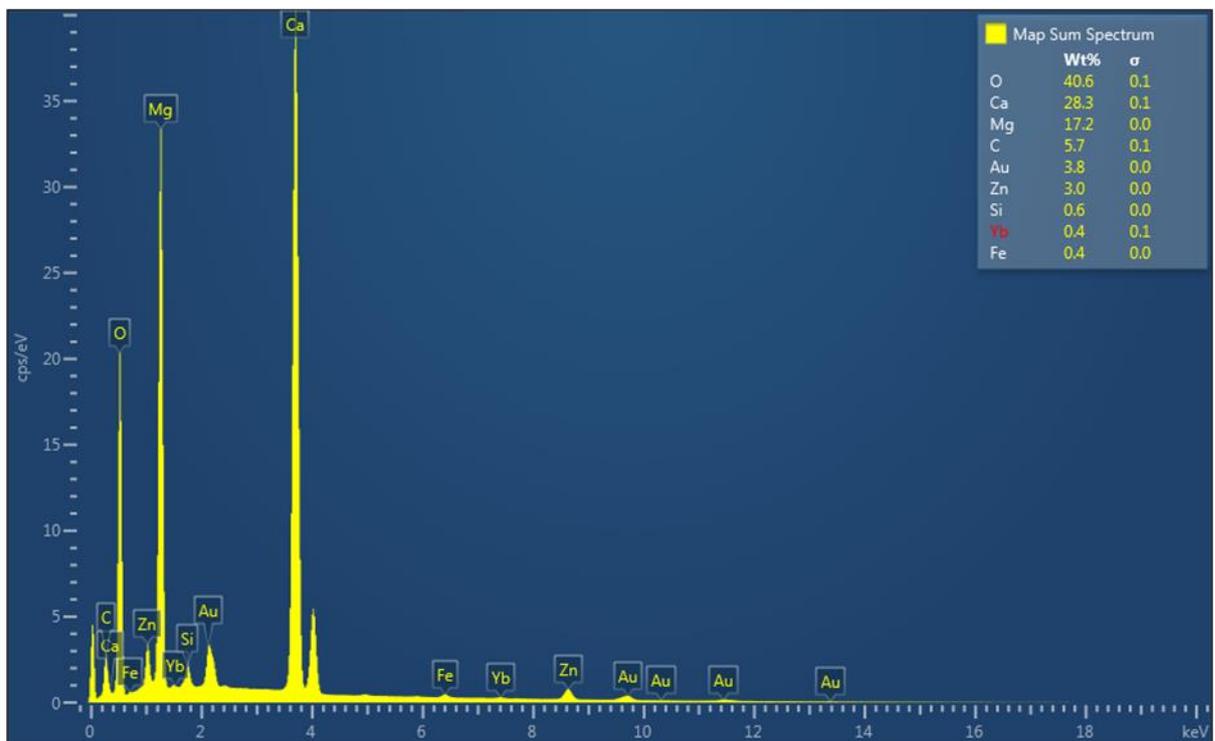
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 19 – Espectro de EDS de D-Zn



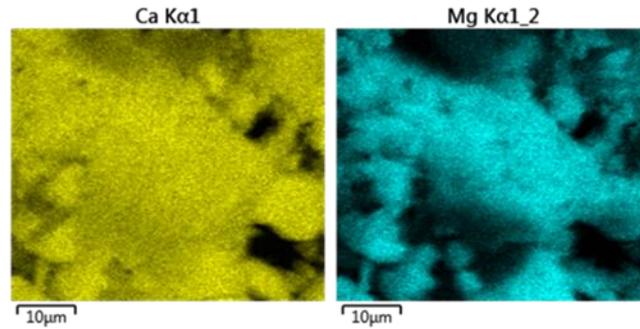
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 20 – Espectro de EDS de D-Zn calcinada



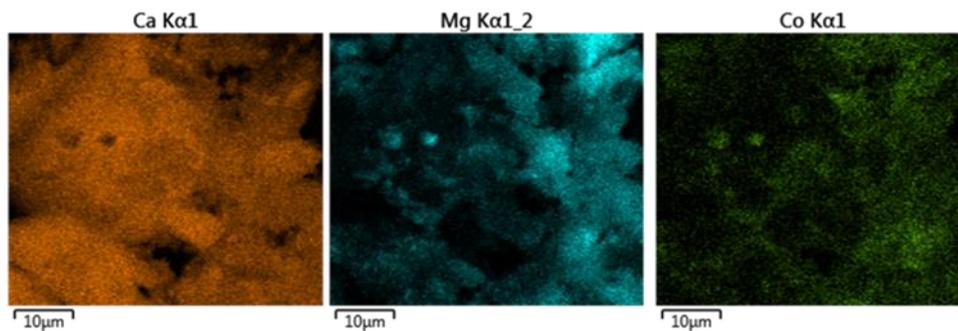
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 21 – Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca e Mg em D-Nat calcinada



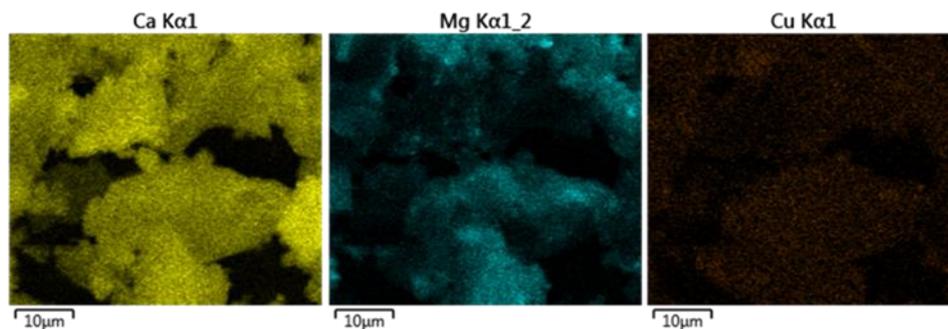
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 22 – Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Co em D-Co calcinada



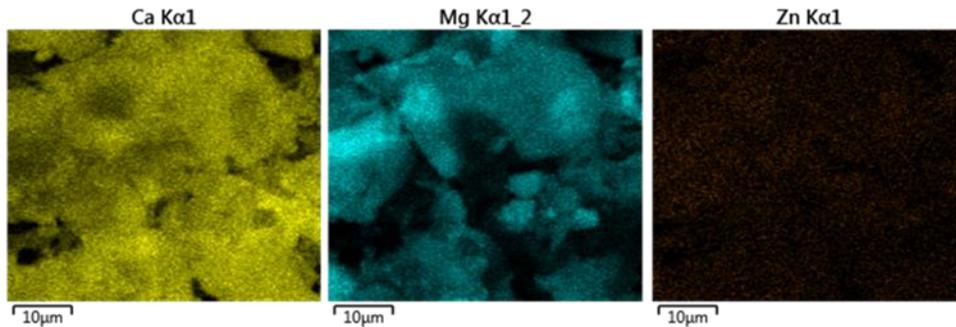
Fonte: elaborada pela autora.

Figura 23 - Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Cu em D-Cu calcinada



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 24 – Mapa químico obtido com EDS da ampliação de 5000x mostrando Ca, Mg e Zn em D-Zn calcinada



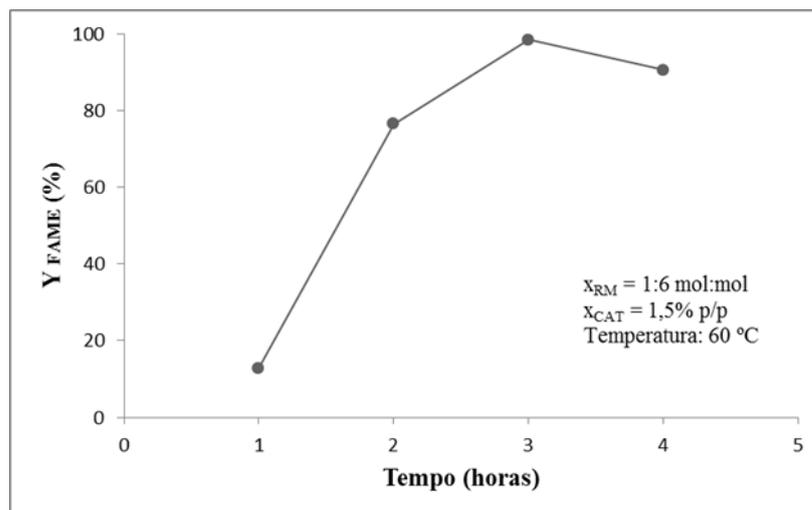
Fonte: elaborada pela autora.

5.2 Análise experimental

5.2.1 Avaliação do tempo de equilíbrio e quantificação do biodiesel produzido

O tempo de equilíbrio para a reação de transesterificação do óleo de babaçu com metanol foi determinado primeiro usando D-Nat, processando a reação durante 4 horas. A Figura 25 mostra os resultados, nos quais se têm que a conversão aumenta proporcionalmente ao tempo reacional até 3 horas, e após isso, tende a declinar a partir das 4 horas. A conversão máxima obtida em 3 horas foi de 98,44%.

Figura 25 – Efeito do tempo na reação com D-Nat



Fonte: elaborada pela autora.

Para D-Co, D-Cu e D-Zn os ensaios cinéticos foram feitos processando a reação durante 3 horas, tempo em que houve a maior conversão de D-Nat, para efeitos de comparação. Resultados na Tabela 4 mostram que D-Cu e D-Co apresentam conversões significativamente mais lentas, não havendo rendimento com 1 hora de reação, e D-Zn apresentou comportamento semelhante a D-Nat em relação ao tempo.

Nota-se, portanto, que nenhum dos três materiais modificados apresenta vantagem cinética sobre o material natural. Pelo contrário, com exclusão de D-Zn, que apresentou resultados semelhantes a D-Nat, a adição de metais na dolomita causou uma maior lentidão na conversão em ésteres, mas um resultado semelhante no tempo final de 3 horas.

Tabela 4 – Efeito do tempo nas reações

Catalisador	Tempo de Reação		
	1h	2h	3h
D-Nat	12,83%	76,54%	98,44%
D-Co	-	18,27%	90,35%
D-Cu	-	-	97,95%
D-Zn	12,46%	79,13%	97,20%

Fonte: elaborada pela autora.

A quantificação do teor total de ésteres é de extrema importância para o acompanhamento do rendimento da reação de transesterificação e para a avaliação da qualidade do biodiesel para posterior adição ao diesel (FARIA, 2013).

A especificação da ANP para teor de FAME no biodiesel estabelece a necessidade de um mínimo de 96,5% em massa. Os resultados do teor de ésteres metílicos nas amostras produzidas obtidos a partir da cromatografia gasosa estão na Tabela 4.

Esses valores são obtidos a partir do cálculo demonstrado na Equação (1) mostrada anteriormente. O cálculo leva em consideração as áreas dos picos resultantes da cromatografia formados pelos ésteres e a área do pico do padrão interno, heptadecanoato de metila. Por ser um processo minucioso, pode haver algum erro de operador considerando a marcação dos picos e também a preparação da amostra.

A ordem crescente dos rendimentos encontrados para os diferentes tipos de catalisador foi a seguinte: D-Co < D-Zn < D-Cu < D-Nat. Os resultados para os quatro foram semelhantes, tendo apenas aquele da dolomita modificada com cobalto apresentado um

resultado menor que 96,5%, mas ainda maior que 90%, demonstrando mesmo fora da especificação, um bom potencial catalítico.

Segundo Nur et al. (2014) e Ngamcharussrivichai et al. (2007), a conversão da reação de transesterificação é diretamente proporcional à área superficial do catalisador, já que uma maior área provém um maior número de sítios ativos onde a reação ocorre. Esses mesmos autores indicam que o rendimento de biodiesel depende primariamente da basicidade do catalisador.

O biodiesel de babaçu produzido pela dolomita natural e pelas modificações com cobre e zinco se encaixa dentro do requisito da ANP para teor de FAME, mostrando, nesse aspecto, a boa qualidade do produto. Individualmente, os catalisadores obtiveram, portanto, performances bastante interessantes. No entanto, em termos de comparação, tem-se que os materiais alterados com metais não geraram diferenças significativas do natural com relação ao rendimento da transesterificação.

Dessa maneira, a conversão da reação não se torna uma razão para modificar a dolomita com esses metais, pois a dopagem é um processo adicional na preparação do catalisador e os rendimentos não superaram aquele de D-Nat.

O resultado de mais de 98% de ésteres metílicos obtidos a partir da dolomita natural certifica o potencial catalítico do material para produção de biodiesel com óleo de babaçu, em condições reacionais moderadas, como a baixa razão óleo/álcool e a pequena quantidade de catalisador. Esse resultado reflete aqueles de outros trabalhos que demonstram a capacidade da dolomita para produção de biodiesel de qualidade a partir de outras matérias-primas.

5.2.2 Reuso dos catalisadores

Os catalisadores foram usados para um segundo ciclo após serem recuperados, lavados e secados ao final das primeiras reações. A Tabela 5 mostra as conversões para os segundos ciclos dos diferentes catalisadores.

Houve uma redução significativa na conversão em ésteres nos segundos ciclos das reações. Isso ocorre por não se conseguir uma total recuperação do catalisador após a transesterificação, provavelmente devido à lixiviação do material para o biodiesel e também a não eficácia total da filtração. Também pode ter ocorrido a desativação parcial do catalisador devido a uma possível formação de coque a partir do óleo. Em termos de comparação entre os catalisadores, não pôde ser percebida uma melhoria na estabilidade da dolomita com a adição

de suportes metálicos com a análise cromatográfica e a quantificação do teor de FAME, já que os resultados de rendimento para os segundos ciclos de reação foram semelhantes para os materiais natural e modificados.

Tabela 5 – Reuso dos catalisadores

Catalisador	Conversão 1º ciclo	Conversão 2º ciclo
D-Nat	98,44%	74,45%
D-Co	90,35%	77,46%
D-Cu	97,95%	61,28%
D-Zn	97,20%	79,41%

Fonte: elaborada pela autora.

Alba-Rubio et al. (2010) cita que uma limitação significativa para o uso de catalisadores heterogêneos é justamente a lixiviação da fase ativa na mistura reacional, nessas condições, o processo catalítico reacional seria misto, com uma contribuição homogênea, perdendo as vantagens de um processo puramente heterogêneo para produção de biodiesel, o que torna necessário a introdução de etapas adicionais de neutralização e eliminação dessas espécies do produto final.

5.3 Caracterização do óleo de babaçu e do biodiesel

A caracterização do óleo de babaçu e das amostras de biodiesel produzidas foi feita através de análises de índice de acidez, massa específica a 20°C e viscosidade cinemática a 40°C.

O conhecimento prévio do índice de acidez da matéria-prima é importante para verificar a adequação do óleo para a produção de biodiesel nas condições escolhidas, já que reações de transesterificação em meios alcalinos são afetadas diretamente pela acidez do óleo utilizado. Baixos valores de acidez são essenciais para eficiência da reação.

Isso ocorre porque a quantidade de sabão que pode ser produzido é influenciada pela quantidade de ácidos graxos livres da matéria-prima, que reagem e impedem a formação de íons essenciais à reação (RAMOS et al., 2016).

As análises de viscosidade foram feitas para atestar a transformação do óleo de babaçu em biodiesel e confirmar sua qualidade.

A reação de transesterificação surgiu justamente como uma solução para o problema da viscosidade dos óleos vegetais, que quando usados como combustíveis causavam diversos problemas operacionais, como obstrução dos filtros e bicos injetores, comprometimento da durabilidade do motor, ocorrência de gomas na estocagem, entre outros. As viscosidades cinemáticas do biodiesel, na ordem de 3,0 a 6,0 mm²/s, são muito mais próximas às do diesel de petróleo, valores de 1,8 a 3,0 mm²/s, tornando o biocombustível apropriado para o uso (RAMOS et al., 2011).

Os valores resultantes das análises feitas se encontram nas Tabelas 6 e 7:

Tabela 6 – Características do óleo de babaçu

Índice de acidez (mgKOH/g)	Massa específica a 20°C (g/cm³)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)
0,30	0,9224	28,387

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 7 – Características do biodiesel

Catalisador	Índice de acidez (mgKOH/g)	Massa específica a 20°C (g/cm³)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm²/s)
D-Nat	0,18	0,8795	3,3615
D-Co	0,24	0,8767	3,2464
D-Cu	0,24	0,8793	3,3968
D-Zn	0,19	0,8754	3,5046
Requisitos ANP	máx. 0,5	0,85 a 0,90	3,0 a 6,0

Fonte: elaborada pela autora.

O valor do índice de acidez do óleo de babaçu utilizado é baixo, menor que 0,5 mgKOH/g, o que comprova que a matéria-prima foi realmente adequada para as operações realizadas.

Vê-se que os valores de massa específica e viscosidade para o biodiesel diminuíram após a transesterificação quando comparados ao óleo de origem. A redução da viscosidade cinemática de aproximadamente 28 mm²/s para valores na ordem de 3,0 mm²/s para todos os catalisadores usados comprova a eficiência das reações e a produção do

biodiesel de babaçu. Essa redução é significativa porque as cadeias dos ésteres metílicos são mais curtas do que as dos triglicerídeos.

Os resultados para acidez, massa específica e viscosidade cinemática para todas as amostras de biodiesel estão dentro dos parâmetros estabelecidos pela Resolução ANP N° 45 (Tabela 7). Isso atesta a qualidade do biodiesel produzido nesses aspectos.

Em termos de comparação dos catalisadores, os valores para os três pontos analisados foram bastante semelhantes e como dito, todos dentro das especificações, portanto não se pode apontar nenhuma vantagem de um sobre o outro nesse contexto. Dessa maneira, novamente a dolomita natural é preferível, já que não apresenta nenhuma inferioridade com relação aos materiais modificados e tem resultados bastante satisfatórios.

6 CONCLUSÃO

A utilização de dolomita como catalisador na transesterificação de óleo de babaçu provou-se eficiente, atestando o alto potencial catalítico do material e a qualidade do óleo de babaçu como matéria-prima para produção de biodiesel. A reação com rendimento máximo foi 98,44% de teor de FAME, com razão óleo/álcool de 1:6, 1,5% p/p de catalisador, temperatura de 60°C durante 3 horas. Os valores de viscosidade cinemática, índice de acidez e massa específica também colocaram o biodiesel em questão dentro dos requisitos da ANP.

O processo de dopagem da dolomita com os metais cobalto, cobre e zinco foi comprovado com a observação da presença dos mesmos na superfície dos catalisadores, através da técnica de EDS, porém em proporção menor que a escolhida no processo de preparação, de 10% p/p.

As amostras de biodiesel produzidas a partir dos catalisadores modificados apresentaram teor de FAME maior que 90%, nas mesmas condições reacionais da dolomita natural, demonstrando uma boa atividade catalítica. Entretanto, o desempenho destes catalisadores não superou o do material natural, e eles apresentaram cinética reacional semelhante ou mais lenta comparada à D-Nat.

O reuso dos quatro catalisadores não foi tão proveitoso, havendo redução significativa da conversão num segundo ciclo de reação. As causas prováveis para este aspecto são a lixiviação do catalisador heterogêneo para o meio reacional e a não eficácia total da filtragem do mesmo. Os resultados de teor de FAME dos segundos ciclos das reações foram semelhantes para os quatro materiais, portanto não pôde ser notada, a partir das análises feitas, uma melhoria da estabilidade do catalisador com o uso de suportes metálicos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. S.; RAMOS, S. Y. Programa Nacional para a Produção e Uso do Biodiesel: Diretrizes, desafios e perspectivas. **Revista de Política Agrícola**, ano XV, n. 3, p. 5-18, jul./set. 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Produção e fornecimento de biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 1 novembro 2017.
- ALBA-RUBIO, A. C.; SANTAMARIA-GONZALEZ, J.; MERIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; MARTIN-ALONSO, D.; JIMENEZ-LOPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. **Catalysis Today**, v. 149, p. 281–287, 2010.
- ALBUQUERQUE, Mônica Castelo Guimarães. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 2008. 130 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- AZDUWIN, K.; NAJEEB, A. K.; RIDZUAN, M. J. M.; ZARINA, Z. Transesterification of Waste Frying Oil (WFO) Over Dolomite as Catalyst. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 11, n. 3, fev. 2016.
- BARROS, Fernando José Soares. **Avaliação da dolomita e da casca de ovo como catalisadores na oligomerização do glicerol**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; LOUZEIRO, H. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu. **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, 2006.
- BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 jan. 2005.
- BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei no 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 set. 2014.
- BUASRIA, A.; ROCHANAKITA, K.; WONGVITVICHOTA, W.; MASA-ARDA, U.; LORYUENYONGA, V. The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis. **Energy Procedia**, v. 79, p. 562-566, 2015.
- CALAND, L. B.; SANTOS, L. S. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Preparation and Study of Bimetallic Compounds Efficiency in the Synthesis of Biodiesel Fuel. **Catal Lett**, v. 128, p. 392-400, 2009.

CARRAZZA, Luis Roberto; SILVA, Mariane Lima da; ÁVILA, João Carlos Cruz. **Manual Tecnológico de Aproveitamento Integral do Fruto do Babaçu**. 2. ed. Brasília, DF: Instituto Sociedade, População e Natureza (ISPN), 2012.

CHOUCHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Quim. Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, jan. 2011.

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

CORREIA, L.M; CECILIA, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE, C. L.; VIEIRA, R. S. Relevance of the Physicochemical Properties of Calcined Quail Eggshell (CaO) as a Catalyst for Biodiesel Production. **Journal of Chemistry**, v. 2017, fev. 2017.

CORREIA, Leandro Marques. **Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais à base de óxidos básicos para produção de biodiesel**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

DE PAULA, Rubém Samuel Freitas. **Análise da estabilidade térmica dos biodieseis de algodão, mamona e babaçu via Rancimat e DSC**. 2016. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 31, p. 466–487, set. 2005.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/assuntos/ao-publico/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro-2010>>. Acesso em: 3 novembro 2017.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; Elio SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2008.

FARIA, Fátima Regina Dutra. **Desenvolvimento de metodologias analíticas alternativas por cromatografia gasosa para análise de biodiesel**. 2013. 110 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, nov. 2005.

FERRARI, R. A.; SOLER, M. P. Obtention and characterization of coconut babassu derivatives. **Sci. Agric.**, v.72, n.4, p.291-296, jul./ago. 2015.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **JAACS**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, out. 1984.

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

KNOTHE, Gerhard. **Manual de biodiesel**. São Paulo, SP: Blucher, 2006. 340 p.

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

LIMA, Andressa Jaciane Cabral. **Desativação e Regeneração de Catalisadores Zeolíticos (HY e HZSM-5) Utilizados em Craqueamento Catalítico Fluidizado – FCC**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, jan. 2007.

LIU, S.; CHEN, M.; WANG, J.; MIN, F.; CHEN, M. Hydrogen production by steam reforming for glycerol as a Model Oxygenate from Bio-oil. **Materials for Renewable Energy & Environment**, 2011.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, jul. 2009.

LUZ, Erika Patrícia Chagas Gomes. **Desenvolvimento de materiais híbridos à base de celulose bacteriana e/ou hidroxiapatita dopados com estrôncio**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, fev. 1999.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MOUZINHO, Angela Maria Correa. **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007.

- NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; WIWATNIMIT, W.; WANGNOI, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, p. 24–33, 2007.
- NIU, S.; HUO, M.; LU, C.; LIU, M.; LI, H. An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters. **Bioresource Technology**, v. 158, p. 74–80, 2014.
- NUR, Z. A. S.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; NIZAH, M. F. R.; Siow Hwa TEO, S. H.; Syazwani, O. N.; ISLAM, A. Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites. **Energy Conversion and Management**, v. 78, p. 738–744, 2014.
- OLIVIA, R.; JAMARUN, N.; ARIF, S.; SIRIN, Y. A. The Utilization of Dolomite as Catalyst in Biodiesel Production. **Rasayan J. Chem.**, v. 10, n. 1, p. 160-164, jan./mar. 2017.
- ORÉFICE, Rodrigo Lambert; PEREIRA, Marivalda de Magalhães; MANSUR, Herman Sander. **Biomateriais - Fundamentos & Aplicações**. 1. ed. Belo Horizonte: Guanabara Koogan, 2012. 552 p.
- PAULA, Clarissa Dantas. **Estudo do processo de produção de biodiesel utilizando óxido de cálcio obtido dos resíduos de conchas de ostras**. 2016. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.
- RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n.1, p. 317-369, dez. 2016.
- RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, n. 5, p. 385-405, out. 2011.
- SABOYA, Rosana Maria Alves. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com Lantânio**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- SANTOS, N. A.; SANTOS, J. R. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI, N. R.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 611–614, 2009.
- SILVA, M. G. S.; FERREIRA, K. J. N.; TEIXEIRA, M. M.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P. Estudo de viabilidade técnica da produção de biodiesel de babaçu: uma revisão crítica. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde, Três Corações**, v. 12, n. 2, p. 434-443, ago./dez. 2014.
- SISTEMA IBGE DE RECUPERAÇÃO AUTOMÁTICA – SIDRA. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em:
<<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2016>>. Acesso em: 3 novembro 2017.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils. **ChemSusChem**, v. 2, p. 278-300, 2009.

SOLER, M. P.; VITALI, A. A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 27, n. 4, p. 717-722, out./dez. 2007.

SOLIS, J. L.; ALEJOA, L.; KIROS, Y. Calcium and tin oxides for heterogeneous transesterification of Babassu oil (*Attalea speciosa*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4870-4877, abr. 2016.

SOUZA, Tharcilla de Santana. **Síntese e caracterização de catalisador a base de hidroxiapatita para a esterificação do ácido oleico**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, mar. 2007.

TEIXEIRA, M. A. Babassu – A new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 857-864, fev. 2008.

WILSON, K.; HARDACRE, C.; LEE, A. F.; MONTEROA, J. M.; SHELLARDA, L. The application of calcined natural dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis. **Green Chem.**, v. 10, p. 654-659, abr. 2008.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 770-777, 2009.

ZAGONELI, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleos Vegetais. **Revista de Química Industrial**, ano 69, n. 717, p. 17-26, 2001.