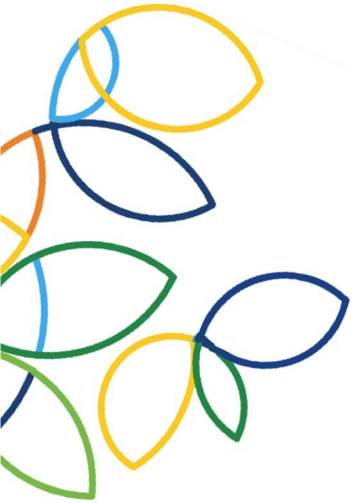




UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAROLINE ROSA CABRAL FERREIRA

EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS ALCALINOS NA EFICIÊNCIA DA DOLOMITA
NA SÍNTESE DO BIODIESEL METÁLICO

SEROPÉDICA - RJ

2026





CAROLINE ROSA CABRAL FERREIRA

EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS ALCALINOS NA EFICIÊNCIA DA DOLOMITA
NA SÍNTESE DE BIODIESEL METÍLICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Rocha Junior.

Coorientadora: Dr^a. Érica Barbosa de Sousa

SEROPÉDICA

2026

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Central de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pela autora

F383e	Ferreira, Caroline Rosa Cabral, 1987- Efeito da adição de sais alcalinos na eficiência da dolomita na síntese do biodiesel metílico / Caroline Rosa Cabral Ferreira. - Seropédica, 2026. 97 f. Orientador: José Geraldo Rocha Junior. Coorientador: Érica Barbosa de Sousa. Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Química, 2026. 1. Química Analítica. 2. Biodiesel. 3. Catálise Heterogênea. 4. Dolomita. 5. Metais alcalinos. I. Rocha Junior, José Geraldo, 1984-, orient. II. Barbosa de Sousa, Érica, 1990-, coorient. III. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Química. IV. Título.
-------	--

É permitida a cópia parcial ou total desta TFC/Dissertação/Tese, desde que seja citada a fonte

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CAROLINE ROSA CABRAL FERREIRA

Efeito da adição de sais alcalinos na eficiência da dolomita na síntese de biodiesel metílico.

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/07/2026

José Geraldo Rocha Junior Dr. UFRRJ (Orientador)

Clarissa Perdomo Rodrigues Dra. INT

Fabício Thiengo Vieira Dr. UFES



TERMO N° 480/2026 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 22/07/2026 14:27)

JOSE GERALDO ROCHA JUNIOR

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQA (11.39.00.22)

Matricula: ###264#4

(Assinado digitalmente em 09/09/2026 11:59)

CLARISSA PERDOMO RODRIGUES

USUÁRIO EXTERNO

CPF: ###.###.320-##

(Assinado digitalmente em 09/09/2026 11:25)

FABRÍCIO THIENGO VIEIRA

USUÁRIO EXTERNO

CPF: ###.###.557-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: 480, ano: 2026, tipo: **TERMO**, data de emissão: 22/07/2026 e o código de verificação: **f3e0f91c32**

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar. A Ele toda honra e glória.

Ao meu orientador José Geraldo, por sempre me apoiar e acreditar em mim.

À minha coorientadora Érica, pelo seu acolhimento, incentivo e força.

Ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRRJ.

À equipe do Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (LABCAT/INT) pelo apoio prestado nas análises DRX e MEV-EDS.

Aos companheiros de laboratório: Gabriel, Taciana e Mayara, pelas conversas divertidas que tornavam tudo mais leve.

Aos professores Sheisi, Cristina, Vanessa, Flávio, Rosane, Emanuel e Glauco, pelo carinho e incentivo.

Ao DEEnF, especialmente os professores André Resende, Thiago Sampaio e Vinícius Gazal, pela amizade e apoio.

À Ana Rafaela, Camila, Gui e Halina, pelos desabafos, risadas e companhia nesse processo.

À Andressa, Bia e Dani, minhas irmãs queridas que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Aos meus queridos Guilherme e Joabe, pelo nosso trio de pós-graduandos maravilhoso e meus ruralinos preferidos Alex, Diego, Diogo, Laís e Mantha, por serem minha família quando estou longe de casa.

Aos meus filhos incríveis, Rael e Nilo, meus dois maiores motivos de persistir na luta e buscar ser minha melhor versão.

Aos meus pais Luiz Carlos e Marisa, por serem minha base forte e minha irmã Luiza, meu braço direito, por assumir meu papel para que eu pudesse alcançar meus objetivos.

À minha família, meus tios Stela, Maristane, André e Marcelo, pelo suporte e incentivo.

Ao meu querido amigo Lalu, que me mostrou que nunca estou só.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro (CAPES - Código de Financiamento 001) e pela concessão de bolsa de estudo de mestrado.

RESUMO

FERREIRA, Caroline Rosa Cabral. **Efeito da adição de sais alcalinos na eficiência da dolomita na síntese de biodiesel metílico.** 2026. xxp. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2026.

O biodiesel é um biocombustível renovável obtido principalmente pela transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, destacando-se como alternativa sustentável ao diesel fóssil devido ao seu potencial de reduzir emissões de gases de efeito estufa e diminuir a dependência de combustíveis não renováveis. Embora a catálise alcalina homogênea seja amplamente empregada na produção de biodiesel, essa rota apresenta limitações relacionadas à recuperação do catalisador, elevada geração de efluentes e formação de sabões. Nesse contexto, catalisadores heterogêneos, como a dolomita, têm despertado interesse. Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência dos sais NaCl, KCl, CH₃CO₂Na e CH₃CO₂K na síntese de biodiesel metílico de óleo de soja catalisada por dolomita calcinada, bem como otimizar as condições reacionais por meio de planejamento fatorial. A dolomita foi calcinada a 850 °C por 2 h e caracterizada por ATR-FTIR, DRX, MEV-EDS e testes de basicidade de Hammett, que confirmaram a decomposição dos carbonatos e a formação de óxidos de cálcio e magnésio. A conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi determinada por RMN de ¹H. Inicialmente, os aditivos foram avaliados em reações conduzidas a 65 °C, razão molar metanol:óleo 6:1, 1,5% m/m de catalisador e 120 min. A dolomita sem aditivo apresentou conversão de apenas 8,25%, enquanto NaCl, KCl, CH₃CO₂Na e CH₃CO₂K elevaram a conversão para 83,49%, 79,03%, 90,51% e 91,00%, respectivamente. O CH₃CO₂K foi o aditivo escolhido por apresentar a maior elevação na conversão da dolomita e, foi empregado em um planejamento fatorial 2⁴ envolvendo razão molar metanol:óleo, teor de catalisador, teor de aditivo e tempo de reação. O modelo estatístico obtido apresentou regressão significativa (p < 0,001), sem falta de ajuste significativa (p = 0,316). O modelo previu uma conversão de 98,4% em função das concentrações de catalisador e de aditivo, mantendo-se fixos a razão molar metanol:óleo em 6:1 e o tempo de

reação em 60 min e utilizando 2,0% m/m de dolomita e 0,6% m/m de CH₃CO₂K. Os resultados demonstram que a adição de sais alcalinos aumenta a eficiência catalítica da dolomita na síntese de biodiesel, permitindo alcançar elevadas conversões de triglicerídeos em ésteres metílicos, compatíveis com o teor mínimo de ésteres exigido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para o biodiesel, sob condições reacionais brandas.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, catálise heterogênea, dolomita, otimização, sais alcalinos.

GENERAL ABSTRACT

FERREIRA, Caroline Rosa Cabral. **Effect of the addition of alkaline salts on the efficiency of dolomite in the synthesis of methyl biodiesel**. 2026. xxp. Dissertation (Master's degree in Chemistry). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2026.

Biodiesel is a renewable biofuel obtained mainly by the transesterification of vegetable oils and animal fats, standing out as a sustainable alternative to fossil diesel due to its potential to reduce greenhouse gas emissions and decrease the dependence on non-renewable fuels. Although homogeneous alkaline catalysis is widely employed in biodiesel production, this route presents limitations related to catalyst recovery, high effluent generation, and soap formation. In this context, heterogeneous catalysts, such as dolomite, have aroused interest. This work aims to evaluate the influence of NaCl, KCl, CH₃CO₂Na, and CH₃CO₂K salts on the synthesis of soybean oil methyl biodiesel catalyzed by calcined dolomite, as well as to optimize the reaction conditions through factorial design. The dolomite was calcined at 850 °C for 2 h and characterized by ATR-FTIR, XRD, SEM-EDS, and Hammett basicity tests, which confirmed the decomposition of carbonates and the formation of calcium and magnesium oxides. ¹ H NMR determined the conversion of triglycerides into methyl esters. Initially, the additives were evaluated in reactions conducted at 65 °C, methanol:oil molar ratio of 6:1, 1.5 wt% of catalyst, and 120 min. The dolomite without additive showed a conversion of only 8.25%, while NaCl, KCl, CH₃CO₂Na, and CH₃CO₂K increased the conversion to 83.49%, 79.03%, 90.51%, and 91.00%, respectively. CH₃CO₂K was selected as the additive because it yielded the highest increase in dolomite conversion, and it was employed in a 2⁴ factorial design involving methanol:oil molar ratio, catalyst content, additive content, and reaction time. The statistical model obtained showed significant regression ($p < 0.001$), without significant lack of fit ($p = 0.316$). The model predicted a conversion of 98,4% depending on catalyst and additive concentrations, with the methanol:oil fixed at 6:1, reaction time fixed at 60min, 2.0 wt% dolomite, and 0,6 wt% CH₃CO₂K. The results demonstrate that the addition of alkaline salts improves the catalytic efficiency of dolomite in

biodiesel synthesis, allowing the achievement of high conversions of triglycerides into methyl esters, compatible with the minimum ester content required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP) for biodiesel, under mild reaction conditions.

KEYWORDS: biodiesel, heterogeneous catalysis, dolomite, alkaline salts, optimization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeo genérico catalisada por base para a síntese do biodiesel.....	23
Figura 2 - Reação genérica de esterificação.....	26
Figura 3 - Reação de saponificação de um ácido graxo com catalisador básico.....	27
Figura 4 - Produção de biodiesel para avaliação de aditivos.....	43
Figura 6 - Espectro de ATR-FTIR da dolomita <i>in natura</i>	46
Figura 7 - Espectro ATR-FTIR da dolomita termicamente tratada.....	48
Figura 8 - Difrátogramas da dolomita <i>in natura</i> (a) e dolomita termicamente tratada (b).....	49
Figura 9 - Imagens obtidas por MEV de dolomita <i>in natura</i> (a) e dolomita termicamente tratada (b).....	50
Figura 10 - Espectro obtido por EDS de dolomita <i>in natura</i>	51
Figura 11 - Espectro obtido por EDS de dolomita tratada termicamente	51
Figura 12 - Ensaio de basicidade com o indicador Azul de timol (Z) para dolomita <i>in natura</i> (ZN) e dolomita termicamente tratada (ZC)	53
Figura 13 - Ensaio de basicidade com o indicador Amarelo de dimetila (A) para dolomita <i>in natura</i> (AN) e dolomita termicamente tratada (AC).....	54
Figura 14 - Ensaio de basicidade com o indicador Verde de bromocresol (B) para dolomita <i>in natura</i> (BN) e dolomita termicamente tratada (BC)	54
Figura 15 - Ensaio de basicidade com o indicador Vermelho neutro (Vt) para dolomita <i>in natura</i> (VtN) e dolomita termicamente tratada (VtC).....	54
Figura 16 - Ensaio de basicidade com o indicador Fenolftaleína (F) para dolomita <i>in natura</i> (FN) e dolomita termicamente tratada (FC)	55
Figura 17 - Ensaio de basicidade com o indicador Índigo (I) para dolomita <i>in natura</i> (IN) e dolomita termicamente tratada (IC)	55
Figura 18 - Ensaio de basicidade com o indicador 2,4-dinitroanilina (D) para dolomita <i>in natura</i> (DN) e dolomita termicamente tratada (DC)	55
Figura 19 - Ensaio de basicidade com o indicador nitroanilina (N) para dolomita <i>in natura</i> (NN) e dolomita termicamente tratada (NC).....	56

Figura 20 - Espectro de RMN ^1H de amostra de biodiesel, evidenciando os sinais 2,3 ppm e 3,6 ppm.....	57
Figura 21 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo fatorial para a resposta conversão.	60
Figura 22 - Coeficientes associados aos efeitos principais e interações do planejamento fatorial 2^4 na conversão, com intervalos de confiança a 95%. A=razão molar metanol:óleo; B=concentração do catalisador; C=tempo de reação; D=concentração do aditivo	62
Figura 23 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo reduzido para a resposta conversão.	63
Figura 24 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo reduzido da conversão.	64
Figura 25 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo reduzido da conversão	65
Figura 26 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo reduzido para a resposta conversão, com a exclusão do experimento 2.....	65
Figura 27 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo reduzido da conversão, após exclusão do experimento 2.....	66
Figura 28 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo reduzido da conversão, após exclusão do experimento 2.....	67
Figura 29 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo proposto para a resposta conversão.	67
Figura 30 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo proposto da conversão.....	68
Figura 31 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo proposto da conversão	69
Figura 32 - Coeficientes do modelo proposto associados aos efeitos principais e interações, com intervalos de confiança de 95%. A=razão molar metanol:óleo; B=concentração do catalisador; C=tempo de reação; D=concentração do aditivo.....	71
Figura 33 - Etapa de separação de fases após a síntese do biodiesel no experimento 16, com baixa concentração de aditivo (a) e com alta concentração de aditivo (b).....	74

Figura 34 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,6 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0 % m/m.....	76
Figura 35 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,7 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0 % m/m.....	78
Figura 36 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,8 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0% m/m.....	80
Figura 37 - Superfície de resposta da conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtida para concentração de catalisador de 1,0% m/m e concentração de aditivo de 0,8% m/m, correspondente às condições do ótimo global.	84
Figura 38 - Superfície de resposta da conversão (%) em função das concentrações de catalisador e de aditivo, obtida para razão molar metanol:óleo de 6:1 e tempo de reação de 60 min, correspondente à região de previsão sob condições reacionais mais brandas.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas dos aditivos utilizados na síntese de biodiesel.....	42
Tabela 2 - Fatores e níveis no planejamento fatorial 2^4 com ponto central	45
Tabela 3 - Indicadores de Hammett empregados para a avaliação da basicidade	52
Tabela 4 - Conversão de triglicerídeos em biodiesel, catalisado por dolomita termicamente tratada, sem e com os aditivos.....	58
Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^4 com variáveis codificadas e conversão obtida na síntese do biodiesel	59
Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) do modelo proposto	70
Tabela 7 - Coeficientes estimados, erros-padrão, valores de p e intervalos de confiança dos efeitos principais e interações para a resposta conversão...	72
Tabela 8 - Otimização das condições reacionais para maximização da conversão e resultados.	82
Tabela 9 - Otimização e previsão da conversão (%) em função das condições reacionais, para menores razão molar metanol:óleo e tempo de reação.	85

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	BIODIESEL	20
2.2	SÍNTESE DO BIODIESEL	22
2.3	CATALISADORES EMPREGADOS NA SÍNTESE DO BIODIESEL 24	
2.4	CATALISADORES HOMOGÊNEOS	25
2.5	CATALISADORES HETEROGÊNEOS	28
2.6	DOLOMITA COMO CATALISADOR.....	29
2.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAR A CONVERSÃO DOS TRIGLICERÍDEOS A BIODIESEL.....	31
2.8	EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS ALCALINOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL	35
2.9	PLANEJAMENTO FATORIAL	37
3	OBJETIVOS.....	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	REAGENTES.....	39
4.2	EQUIPAMENTOS	39
4.3	TRATAMENTO TÉRMICO DA DOLOMITA	40
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA DOLOMITA <i>IN NATURA</i> E DA DOLOMITA TERMICAMENTE TRATADA.....	40
4.4.1	Análise por ATR-FTIR	40
4.4.2	Análise Por Difração De Raio-X (DRX)	41
4.4.3	Análise Por Microscopia Eletrônica Por Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)	41
4.5	AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ADITIVOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL	42
4.6	PLANEJAMENTO FATORIAL	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
5.1	Análise por ATR-FTIR	46
5.2	Análise por DRX e MEV-EDS	48
5.3	Determinação da basicidade da dolomita <i>in natura</i> e termicamente tratada	52
5.4	Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel	57
5.5	Planejamento fatorial	58
5.6	ANOVA do modelo proposto	69
5.7	Análise dos gráficos de contorno	75

5.8	Otimização das condições reacionais e análise das superfícies de	
resposta	81	
6	CONCLUSÕES	87
7	REFERÊNCIAS	88

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de fada”.

Marie Curie

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial ainda é bastante dependente do petróleo e de seus derivados, cujo uso está associado a impactos ambientais. A exploração da indústria petrolífera e o elevado consumo de combustíveis fósseis têm motivado o desenvolvimento de pesquisas voltadas à compreensão destes impactos e à busca por alternativas energéticas mais sustentáveis. Entre os combustíveis de origem fóssil, o diesel apresenta destaque devido à sua ampla utilização nos setores de transporte e geração de energia, sendo responsável por emissões significativas de monóxido de carbono, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, material particulado e outros agentes, reconhecidamente associados à degradação ambiental e a efeitos adversos à saúde humana. Neste contexto, a diversificação da matriz energética por meio de fontes renováveis tem sido amplamente discutida sob as perspectivas ambiental, econômica e energética (SILVA *et al.*, 2023a; NOBRE *et al.*, 2023).

Dentre essas alternativas, o aproveitamento da biomassa para a produção de biocombustíveis tem se consolidado, com destaque para o biodiesel, em função de seu caráter renovável e do potencial de redução das emissões líquidas de gases de efeito estufa quando comparado aos combustíveis fósseis convencionais (ROCHA *et al.*, 2012; CHUA *et al.*, 2019).

O Brasil apresenta condições favoráveis para a produção de biodiesel, em função de sua produção agrícola e da disponibilidade de matérias-primas renováveis (SILVA *et al.*, 2023a). Em 2025, a produção nacional de biodiesel alcançou 10 milhões de metros cúbicos, configurando um recorde histórico e posicionando o país como um dos principais atores no cenário internacional de biocombustíveis, conforme mencionado pela Agência Nacional de Petróleo e Gás (BRASIL, 2025).

No cenário nacional, a Resolução ANP nº 920/2023 regulamenta a produção de biodiesel e estabelece, entre outros parâmetros de qualidade, que o teor de ésteres (conversão total) alcance o limite mínimo de 96,5% (m/m) (BRASIL, 2023).

O biodiesel é um biocombustível constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos obtidos a partir da biomassa. Possui compatibilidade com o diesel de origem fóssil em termos de propriedades físico-

químicas, o que permite sua utilização direta ou em misturas, sem necessidade de modificações significativas nos motores convencionais. Sua obtenção se dá, majoritariamente, por meio da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta, sendo o metanol mais utilizado, na presença de um catalisador (AVHAD & MARCHETTI, 2015).

A rota mais utilizada em escala industrial envolve a catálise alcalina homogênea. No entanto, esta rota apresenta como desvantagens a inviabilidade da separação e recuperação do catalisador, a formação de sabões e os problemas associados à corrosão dos equipamentos. Além disso, o alto consumo de água para lavagem e remoção do catalisador do produto eleva o custo da produção e gera resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Com isso, estudos têm buscado catalisadores heterogêneos, visando viabilizar a separação e o reaproveitamento dos catalisadores, garantindo a purificação dos produtos e diminuição de descarte de águas residuais (ROSCHAT *et al.*, 2016; GAIO, 2014).

Minerais como a dolomita, a calcita e o calcário têm sido utilizados como catalisadores alcalinos heterogêneos na produção de biodiesel, configurando alternativas aos catalisadores convencionais devido à sua origem natural, ampla disponibilidade e baixo custo (ILGEN, 2011; MORTEZA *et al.*, 2024; MAKAREVICIENE *et al.*, 2025).

A dolomita é um carbonato mineral anidro constituído por cálcio e magnésio, de fórmula geral $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Quando submetida à calcinação, sofre decomposição térmica, originando uma mistura de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), a qual pode ser empregada como catalisador alcalino heterogêneo na produção de biodiesel. Diversos estudos relatam a atividade catalítica do CaO e do MgO em reações de transesterificação, destacando-o como uma alternativa viável aos catalisadores convencionais, especialmente em função de seu baixo custo e elevada basicidade superficial (ILGEN, 2011; HU *et al.*, 2023).

A adição de sais de metais alcalinos à mistura reacional tem sido investigada como uma estratégia para atuar como promotores catalíticos em sistemas que empregam catalisadores básicos homogêneos ou heterogêneos, na síntese do biodiesel, visando ao aumento da eficiência da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. Estudos indicam que esses sais podem

potencializar a atividade de catalisadores alcalinos e alcalinos terrosos, favorecendo maiores rendimentos sob condições operacionais mais brandas (LIU *et al.*, 2007; ESIPOVICH *et al.*, 2014; CAMPOS *et al.*, 2025; NASCIMENTO, 2025).

A eficiência do processo de transesterificação, sua cinética reacional e seu rendimento final, são influenciados por múltiplos fatores, se destacando a natureza do catalisador, a presença e concentração de aditivos, bem como variáveis operacionais como tempo de reação, razão molar álcool:óleo e carga catalítica (BORGES *et al.*, 2015). A avaliação isolada desses parâmetros pode conduzir a interpretações limitadas, uma vez que interações entre variáveis frequentemente exercem papel significativo no desempenho global do processo. Nesse sentido, o planejamento experimental (*Design of Experiments*, DoE) constitui uma ferramenta estatística que permite a análise simultânea dos efeitos individuais e das interações entre os fatores investigados, além da identificação de condições ótimas de operação de forma sistemática e eficiente.

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência da adição de sais de metais alcalinos no emprego da dolomita como catalisador da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos na síntese do biodiesel, bem como otimizar as condições reacionais por meio de planejamento fatorial. A relevância deste estudo está na proposta de uma estratégia simples e de baixo custo para o aprimoramento da eficiência catalítica, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis e economicamente viáveis para a produção de biodiesel, em conformidade com os princípios de sustentabilidade e uso eficiente de recursos (JAIN *et al.*, 2021).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A crescente preocupação com as mudanças climáticas, a necessidade de diversificação da matriz energética e a diminuição da dependência de combustíveis fósseis têm impulsionado o desenvolvimento de combustíveis renováveis. Nesse contexto, o biodiesel constitui-se como uma alternativa,

apresentando vantagens ambientais e operacionais frente ao diesel derivado do petróleo (OLIVIA *et al.*, 2017).

Anteriormente, diversas formas alternativas de combustíveis eram consideradas biodiesel, como por exemplo óleos vegetais puros ou misturados com diesel de petróleo e as misturas de diesel de petróleo com ésteres metílicos e etílicos (KNOTHE, 2010). A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) definiu o biodiesel como “ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeias longas derivadas de lipídeos renováveis, tais como os óleos vegetais ou gorduras animais que são usados em motores diesel”, comumente obtido através de reação de transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais, com álcool sob catálise (ASTM, 2012).

O biodiesel deve ser produzido de forma a ter características físico-químicas similares ao diesel para substituí-lo parcial ou totalmente em equipamentos, conforme estabelece o Ministério de Minas e Energia (MME) (OLIVEIRA *et al.*, 2025). Diante dos desafios ambientais, o biodiesel apresenta vantagens em sua utilização principalmente na redução das emissões de gases do efeito estufa, enxofre e material particulado, contribuindo para menor impacto no meio ambiente e melhor qualidade do ar. O dióxido de carbono liberado pelo biodiesel faz parte do ciclo natural do carbono, que é absorvido pelas plantas utilizadas para produzir a matéria-prima, atenuando as consequências climáticas (ALJAAFARI *et al.*, 2022). Além disso, a utilização de matérias-primas renováveis reduz a dependência de combustíveis fósseis e potencialmente favorece a sustentabilidade do sistema energético.

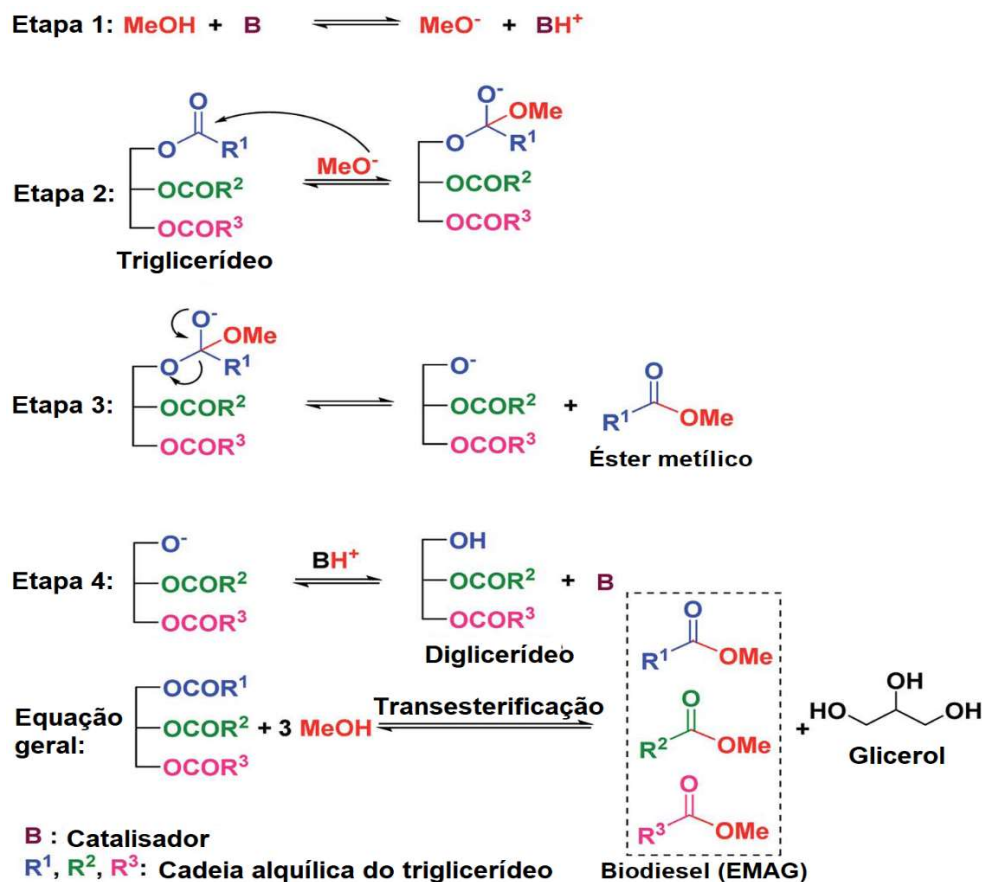
Pesquisas recentes têm se concentrado na otimização dos processos de síntese e purificação de biodiesel para melhorar a eficiência e reduzir o impacto ambiental. Neste contexto, novos catalisadores têm sido desenvolvidos para aprimorar a reação de transesterificação, a principal rota de produção de biodiesel. Esses avanços incluem o uso de catalisadores heterogêneos, que podem ser facilmente separados da mistura de reação e reutilizados, reduzindo assim os custos de produção e a poluição ambiental (OLIVEIRA *et al.*, 2025).

2.2 SÍNTESE DO BIODIESEL

Os óleos vegetais são misturas de ésteres, principalmente triacilgliceróis, formados pela esterificação do glicerol com ácidos graxos de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação e, por sua composição, eram utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel, antes do petróleo. Porém, por razões econômicas e técnicas, seu uso deu lugar ao diesel mineral (RINALDI, 2007; DUARTE *et al.*, 2022).

A reação de transesterificação consiste na transformação de um éster em um outro éster através da troca dos grupos alcóxidos. Óleos vegetais e gorduras de origem animal reagem com um álcool na presença de um catalisador, resultando numa mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e glicerol, como coproduto (Figura 1). A reação ocorre de forma sucessiva, onde o triglicerídeo (TG) é convertido em diglicerídeo (DG), o DG é convertido em monoglicerídeo (MG) e, por fim, o MG é convertido em glicerol.

Figura 1 - Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeo genérico catalisada por base para a síntese do biodiesel



Fonte: Adaptado de Changmai *et al.*, (2020)

A cada transesterificação é produzida uma molécula de éster, ou seja, uma molécula de triglicerídeo produz três moléculas de éster. Embora a transesterificação seja uma reação reversível, o glicerol é um composto imiscível no biodiesel, o que diminui a reversibilidade da reação. A imiscibilidade do glicerol assegura maior rendimento da reação (DABDOUB & BRONZEL, 2009).

A transesterificação pode ser catalisada por bases ou ácidos, sendo as bases mais utilizadas, como os hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou potássio. A catálise básica apresenta vantagens como a capacidade de catalisar a transesterificação com diferentes tipos de triglicerídeos, maiores taxas de reação e maiores rendimentos comparados aos catalisadores heterogêneos, e operar em condições de reação brandas, reduzindo o consumo de energia do processo (FAROUK *et al.*, 2024).

Os álcoois mais empregados na síntese do biodiesel são o metanol e o etanol. É usual utilizar excesso de álcool para obter maior rendimento na reação de transesterificação, considerando a reversibilidade da reação. O metanol é mais utilizado por ser mais reativo e exigir menor temperatura e tempo para reação. O etanol é menos tóxico e pode ser obtido de fontes renováveis, mas promove uma maior dispersão do glicerol, dificultando a sua remoção e separação do biodiesel (DABDOUB & BRONZEL, 2009)

A etapa de purificação é necessária para a remoção de resíduos presentes no produto. Os métodos convencionais de purificação envolvem sucessivas lavagens, consumindo um volume excessivo de água e gerando efluentes que precisam ser tratados antes do descarte, conforme a legislação ambiental determina. A resolução ANP nº 920/2023 estabelece limite máximo de 5 mg/kg de sódio e potássio no biodiesel e, a CONAMA nº 430/2011 estabelece limites de pH entre 5 e 9 para efluentes, tornando o processo de tratamento da água resultante das lavagens dispendioso (BRASIL, 2011, 2023).

Outros métodos de purificação empregados envolvem o uso de resinas de troca iônica, como as linhas Amberlite™ e Purolite™, que são capazes de remover águas residuais, sais, catalisadores e glicerol, reduzindo a quantidade de água normalmente consumida nesta etapa (FACCINI, 2008).

Estudos investigam as condições em que a matéria-prima, álcool, catalisador, tempo e temperatura devem ser empregados para se obter uma conversão eficiente. A conversão é a proporção de triglicerídeos efetivamente transformados em ésteres alquílicos. O rendimento e a eficiência da transesterificação dependem da otimização de suas variáveis, já que influenciam diretamente na quantidade e qualidade do biodiesel após as etapas de reação e purificação (PULLEN & SAEED, 2015; CAMPOS, 2017).

2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA SÍNTESE DO BIODIESEL

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) define catalisadores como substâncias com capacidade de aumentar a velocidade de uma reação química sem alteração da

energia de Gibbs padrão na reação (ΔG°). Os catalisadores oferecem uma rota com menor energia de ativação através de mecanismos alternativos, fazendo com que as reações ocorram de forma mais rápida comparado às reações originais. Embora o catalisador participe do mecanismo reacional, ele não é consumido durante a reação e se regenera ao final do ciclo reacional (FERREIRA *et al.*, 2022).

Existem três categorias de catalisadores que são geralmente mais utilizados para a produção de biodiesel: básicos, ácidos e enzimáticos. A escolha do catalisador depende de fatores como qualidade da matéria-prima, custo, possibilidade de recuperação e reutilização.

Os catalisadores enzimáticos se destacam por evitar a formação de sabão, mas aumentam consideravelmente o tempo de reação e algumas opções de enzimas não são viáveis comercialmente por seu custo elevado (TALHA & SULAIMAN, 2016). Os catalisadores ácidos e básicos são os mais aplicados e são classificados como homogêneos, quando estão na mesma fase que o álcool, e heterogêneos quando estão em uma fase diferente (KOSURU *et al.*, 2024).

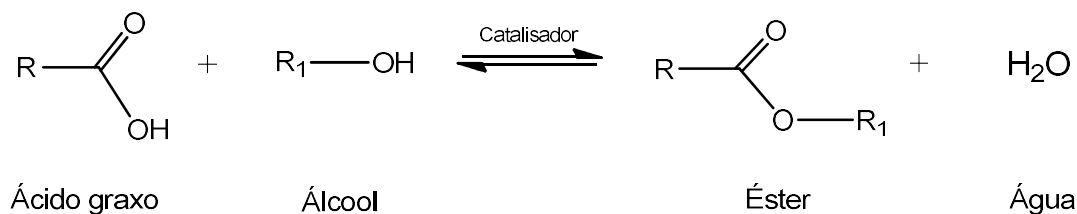
2.4 CATALISADORES HOMOGÊNEOS

A catálise homogênea emprega catalisadores ácidos ou básicos solubilizados na fase do álcool. Os catalisadores homogêneos, principalmente os básicos, são os mais utilizados na transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel (FERREIRA *et al.*, 2022). A aplicação do catalisador homogêneo é condicionada, principalmente, à composição da matéria-prima.

Os catalisadores ácidos mais utilizados são ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido *p*-toluenossulfônico. Sua principal vantagem é a versatilidade frente a insumos que possuem alto teor de acidez pela presença de ácidos graxos livres (AGLs). Essas matérias-primas possuem valor aquisitivo menor e são interessantes para as indústrias do ponto de vista econômico. O emprego do catalisador homogêneo ácido promove as reações de esterificação e transesterificação de forma simultânea (WANG *et al.*, 2023; HUA *et al.*, 2025). A esterificação (Figura 2) é a reação entre um álcool, metanol ou etanol, com os

AGLs em presença do catalisador ácido, produzindo ésteres e água. A reação de transesterificação converte os triglicerídeos restantes em biodiesel (CHANGMAI, 2020).

Figura 2 - Reação genérica de esterificação



Fonte: A Autora (2026)

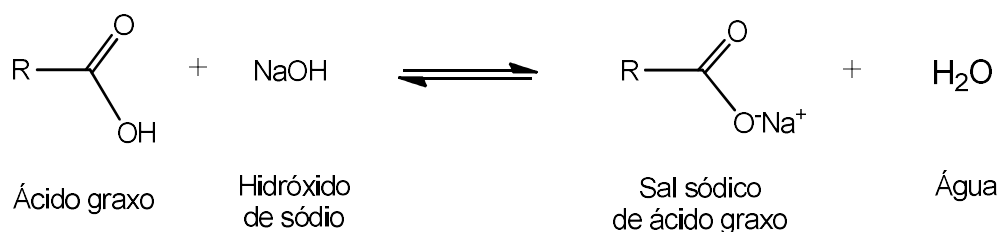
Embora a síntese de biodiesel catalisada por ácidos apresente menos limitações quanto ao uso de matérias-primas com alto teor de acidez e água, permitindo o emprego de insumos de menor custo, este tipo de catálise apresenta restrições operacionais, principalmente devido ao caráter corrosivo dos catalisadores. Além disso, o tempo de reação é longo devido à baixa velocidade de reação, podendo variar de acordo com o tipo de matéria-prima e demanda temperaturas mais elevadas, tornando a produção mais lenta e onerosa, razão pela qual essa rota catalítica é menos explorada para a transesterificação (MANDARI & DEVARAI, 2022).

Os catalisadores básicos são os mais utilizados, destacando-se o NaOH, NaOCH₃, KOH e KOCH₃. Eles atuam em condições reacionais mais favoráveis permitindo a síntese do biodiesel em baixa temperatura (cerca de 60 °C) e pressão atmosférica, demandando um tempo relativamente mais curto (cerca de 1 hora), além de serem viáveis economicamente. Em escala industrial, eles promovem altos rendimentos, são menos corrosivos e mais fáceis de manipular, quando comparados aos catalisadores ácidos (WANG *et al.*, 2023).

Embora a catálise básica apresente vantagens operacionais para a produção industrial de biodiesel, sua aplicação é limitada quando a matéria-prima possui elevados teores de acidez livre (> 2% m/m) e de água (> 0,25% m/m). A presença de água promove a hidrólise dos ésteres graxos, aumentando o teor de AGLs. Estes, por sua vez, reagem com o catalisador por neutralização (Figura 3), resultando na formação de sabões. Como consequência, ocorre

diminuição da disponibilidade do catalisador no meio reacional, o que compromete a eficiência da transesterificação (ATADASHI *et al.*, 2012).

Figura 3 - Reação de saponificação de um ácido graxo com catalisador básico



Fonte: A autora (2026)

A formação de sabões aumenta a dispersão entre as fases do biodiesel e do glicerol, formando uma emulsão e dificultando a purificação e a separação do biodiesel (CHANGMAI *et al.*, 2020; MAKAREVICIENE *et al.*, 2025).

É possível realizar uma produção do biodiesel em duas etapas, onde a primeira etapa é a esterificação dos AGLs com um catalisador ácido e, a segunda etapa é a transesterificação de triglicerídeos do insumo esterificado, empregando catalisador homogêneo básico (HOCHSCHEIDT *et al.*, 2020).

Vieira e colaboradores (2018) realizaram a síntese do biodiesel metílico do óleo de castanha-do-pará empregando a catálise homogênea ácida para a esterificação dos AGLs, seguida de transesterificação básica. Para a esterificação, empregou-se razão molar óleo:metanol 6:1, concentração do catalisador H₂SO₄ 2,0% m/m, temperatura de 70 °C e tempo de reação 3 horas. Após repouso de 4 horas, o óleo esterificado foi submetido à transesterificação com razão molar de metanol:óleo 6:1, concentração do catalisador (NaOH) 0,3% m/m, temperatura de reação de 55 °C e 90 minutos de reação. A esterificação diminuiu o teor de AGLs de 3,0% para 0,18%, correspondendo a um rendimento de 94%. Na transesterificação com NaOH o teor de ésteres metílicos foi de 98%, acima do limite mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP.

2.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Embora os catalisadores homogêneos sejam eficientes, possuem limitações, pois sua utilização exige sucessivas lavagens para a separação e purificação dos produtos (biodiesel e glicerina). Os catalisadores heterogêneos possuem baixa toxicidade, baixo potencial corrosivo e são uma alternativa para tornar o processo de produção de biodiesel mais limpo (FERREIRA *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2023; MAKAREVIČIENĖ *et al.*, 2025).

Os catalisadores heterogêneos para síntese de biodiesel podem ser óxidos metálicos simples ou mistos, íons metálicos alcalinos suportados, hidrotalcitas (minerais de argila) e bases sólidas orgânicas, entre outros (ALSULTAN *et al.*, 2021). Os catalisadores heterogêneos derivados de cálcio têm sido amplamente investigados na obtenção de biodiesel via transesterificação. Entre eles, destacam-se os óxidos inorgânicos de cálcio, que vêm sendo explorados em diferentes estudos devido à sua eficiência catalítica nesse processo (ILGEN *et al.*, 2011; CORDEIRO *et al.*, 2011).

A remoção do catalisador do produto pode ser feita através do uso de técnicas simples, como decantação e filtração, e sua recuperação pode ser feita por lavagens com solventes orgânicos, como metanol e acetona. Essas características são amplamente discutidas como algumas das principais vantagens da utilização de catalisadores heterogêneos (WANG *et al.*, 2023). A possibilidade de recuperação e reutilização, bem como as condições reacionais de temperatura e tempo torna o emprego do catalisador heterogêneo atraente, pois podem reduzir o consumo de energia e de água na etapa de purificação, quando comparados aos catalisadores homogêneos. Além disso, sua utilização facilita a remoção e recuperação da glicerina, minimizando danos em equipamentos (RUPOLO, 2018).

Um dos principais desafios técnicos que o uso de catalisadores heterogêneos enfrenta, é relacionado à sua desativação. A formação de coque, lixiviação, sinterização e envenenamento são os principais mecanismos associados à diminuição da atividade catalítica (CAVALCANTE, 2017).

Colombo e colaboradores (2019) empregaram um planejamento fatorial completo de 2^3 para a otimização dos parâmetros operacionais da metanólise do óleo de soja. Os parâmetros avaliados foram a razão molar de metanol:óleo (3:1

a 6:1), concentração do catalisador CaO (3 a 5%) m/m e tempo reacional (45 a 75 minutos) e temperatura de 65 °C. O catalisador foi recuperado por decantação e regenerado via lavagem com metanol e seco em estufa a 150 °C para a remoção de resíduos de sua superfície, permitindo a reutilização do catalisador por mais 3 vezes após a primeira reação. A conversão obtida na primeira reação foi de 98,3% e as subseqüentes foram de 88,8%, 88,4% e 69,4% respectivamente.

Trisupakitti e colaboradores (2018) extraíram o CaO das conchas de caracóis maçã-dourados e realizaram metanólise do óleo de palma utilizando uma razão molar de metanol:óleo 12:1, catalisador 1% m/m, temperatura 65 °C e 6 horas de reação, alcançando 95,2% de conversão em biodiesel. O catalisador foi separado do produto por filtração e demonstrou alta estabilidade em sua reutilização por mais 4 ciclos, alcançando conversões de 92,5%, 94,4%, 93,5% e 90,7% respectivamente, correspondendo a uma diminuição de 4% na conversão.

2.6 DOLOMITA COMO CATALISADOR

Os óxidos metálicos são uma das classes de materiais mais utilizadas como catalisadores na produção de biodiesel. Dentro desta classe, os óxidos de metais alcalinos-terrosos e de transição se destacam na aplicação, principalmente os compostos de metais alcalinos terrosos, por sua baixa solubilidade em solventes orgânicos, seu baixo custo, menor toxicidade e ambientalmente mais aceitos (GAIO, 2014; ALEIXO *et al.*, 2025). Entre os óxidos, o óxido de cálcio se destaca pela sua abundância e sua eficiência catalítica (SANTOS *et al.*, 2014).

Os CaO e MgO podem ser obtidos através de rochas naturais como calcário, calcita, albita, zeólita e dolomita. A dolomita tem em sua composição majoritária o carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que se decompõem em óxidos de cálcio e magnésio quando submetidos à altas temperaturas (MAKAREVICIENE *et al.*, 2025).

Os carbonatos se decompõem de formas diferentes. O MgCO_3 se decompõe em temperaturas mais baixas e conforme a temperatura aumenta, o CaCO_3 inicia sua decomposição. Abdullah e colaboradores (2021) relataram que a partir de 600 °C é possível observar a formação de óxidos na calcinação da dolomita. Os óxidos possuem caráter mais básico e aumentam a porosidade da superfície das partículas. O processo de calcinação afeta propriedades estruturais dos catalisadores e promove a ativação dos sítios básicos catalíticos (ISLAM *et al.*, 2013).

Yan e colaboradores (2008) obtiveram um alto teor de biodiesel (92%) na transesterificação do óleo de colza (canola) a 64,5 °C, razão molar de metanol/óleo (18:1), 1g do catalisador CaO/MgO 16,5% m/m. Os autores relatam também a importância da calcinação do catalisador a 700 °C para eliminação de impurezas voláteis adquiridas durante o armazenamento, como água e gás carbônico, que poderiam reduzir sua atividade catalítica.

Correia e colaboradores (2015) avaliaram a atividade catalítica da dolomita na produção de biodiesel a partir da metanólise dos óleos de canola e girassol. A dolomita foi ativada termicamente a 850 °C, numa escala de aquecimento de 30 °C/min, por 3 horas. A otimização da transesterificação através da superfície de resposta foi realizada, investigando o efeito da razão molar metanol-óleo (6:1; 9:1; 12:1) e da concentração de catalisador (1, 2, 3% m/m). As melhores condições estabelecidas no trabalho para óleo de canola foram: razão molar metanol-óleo e concentração de catalisador de 6:1 e 1% m/m, respectivamente, obtendo-se conversão de 98,11%; e razão molar metanol-óleo de 9:1 e concentração de catalisador de 2% m/m, obtendo conversão de 96,52%, para óleo de girassol. A reutilização do catalisador foi testada por mais 2 ciclos, nas melhores condições para cada óleo, tendo um rendimento de 89,12% e 80,97% para o óleo de canola; 90,41% e 84,49% de rendimento para o óleo de girassol.

Zhao e colaboradores (2019) realizaram um estudo para a produção de biodiesel, envolvendo a metanólise de óleo de palma com uso do catalisador de lantânio-dolomita (La-dolomita). A preparação do catalisador foi feita por impregnação simples, na razão molar de lantânio dolomita (1:1), e ativação a 800 °C. A metanólise foi promovida empregando razão molar metanol:óleo 18:1, catalisador a 7% m/m, temperatura de 65 °C e tempo reacional de 180 minutos,

alcançando rendimento de 98,7% de biodiesel. A recuperação do catalisador foi através de filtração a vácuo, lavagem com metanol e secagem a 105 °C até massa constante. O catalisador foi reutilizado por 5 ciclos, obtendo no último ciclo um rendimento de 95,9% de conversão a biodiesel.

2.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA QUANTIFICAR A CONVERSÃO DOS TRIGLICERÍDEOS A BODIESEL

A determinação do teor de ésteres em biodiesel pode ser realizada através de diversas técnicas. A resolução ANP N° 45 (2014) estabelece a norma europeia EN14103 como norma oficial, empregando a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC), utilizando o heptadecanoato de metila como padrão interno. Embora seja um método confiável, o preparo da amostra é complexo pois requer derivatização e o custo do padrão interno e dos gases é alto, tornando a técnica dispendiosa (MARQUES *et al.*, 2011).

A norma ASTM D6584 utiliza a Cromatografia Gasosa com Detector de Ionização de Chama (CG-DIC) para a determinação quantitativa de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos presentes no biodiesel. Embora muito utilizada, essa técnica exige um longo tempo de análise, além de gases e reagentes de alto custo, como o N-metil-N-trimetil-sililtrifluoracetamida (MSTFA), utilizado na derivatização, e os padrões internos 1,2,4-butanotriol e tricaprina.

A literatura relata, além das normas oficiais, outras técnicas para quantificar o teor de ésteres em biodiesel como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (CARVALHO *et al.*, 2012; MATOS *et al.*, 2019), cromatografia gasosa de alta resolução com detector de espectrômetro de massas (CGAR/EM) (FARIA *et al.*, 2007) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H) (MONTEIRO *et al.*, 2008).

Braun e colaboradores (2017) apresentaram a validação de uma metodologia analítica para a determinação do teor de ésteres em biodiesel de soja e canola (metílico e etílico), utilizando a cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-DIC). Os autores propuseram o uso do acetato de hexadecila (HDA) como padrão interno, como uma alternativa aos padrões da

norma EN14103, que utiliza C17:0 como padrão interno. As análises cromatográficas foram realizadas nas seguintes condições: rampa de aquecimento do forno iniciando em 40 °C e terminando em 230 °C; injeção em modo Split (20:1), com volume de 1 µL; gás de arraste H₂ com vazão de 2,5 mL min⁻¹. Segundo os autores, o método apresentou seletividade, precisão, reprodutibilidade, precisão intermediária e robustez consideradas apropriadas para o escopo.

Keera e colaboradores (2018) produziram biodiesel a partir do óleo de rícino, avaliando a influência da concentração do catalisador KOH (0,5 a 2% m/m), razão molar metanol:óleo (6:1 a 24:1), temperatura (30 e 60 °C) e tempo de reação (30 a 120 minutos). Nas condições de 1% m/m de KOH, razão metanol:óleo de 9:1 e tempo de reação de 30 minutos, foi obtido 95% de conversão para a temperatura de 60 °C e rendimento compatível para mesmas condições a 30 °C. A composição dos ésteres metílicos de ácidos graxos foi determinada por CG-DIC com rampa de aquecimento do forno variando em 60 a 260 °C com taxa de 4 °C /min, temperatura do injetor 300 °C, N₂ como gás de arraste, com vazão de 2,5 mLmin⁻¹.

A metodologia desenvolvida e validada por Faria e colaboradores (2007) utilizou a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), no modo de monitoramento seletivo de íons (MSI) para a quantificação de biodiesel produzido a partir de óleos ricos em ácido linoleico em misturas com diesel fóssil. A técnica permitiu a quantificação de biodiesel na faixa de concentração de 250 a 2500 mg L⁻¹ de linoleato de metila, apresentando limites de detecção 2 e 5 mg L de biodiesel diluído em uma razão de 1:10, correspondendo a uma concentração de 50 mg L⁻¹ de linoleato de metila na mistura de biodiesel:diesel. O erro relativo variou de 5-18% e a recuperação variou de 82 a 94%. Segundo os autores, os parâmetros de validação demonstraram alta precisão, com desvio padrão relativo (DPR) inferior a 2%, e exatidão satisfatória, com erro relativo abaixo de 9% para misturas próximas a 2% (B2). O desvio padrão relativo manteve-se inferior a 2 % em toda a faixa de trabalho. Os autores também aplicaram a metodologia, utilizando os mesmos parâmetros, para a avaliação de estabilidade oxidativa e observaram que a exposição à luz e temperatura acelera a degradação do combustível após o 11º dia.

Em 2012, Carvalho e colaboradores empregaram a CLAE com detecção UV (método A) para a determinação simultânea de TGs, DGs, MGs e EMAGs totais na reação de transesterificação de diferentes óleos (semente de algodão, canola, girassol, milho e soja). As corridas cromatográficas foram realizadas a 40 °C por 20 minutos, utilizando eluição em gradiente com metanol e 2-propanol:hexano 5:4 (v/v): iniciando com 100% de metanol em 0 min, seguido por 50% de metanol e 50% 2-propanol:hexano em 10 min, mantendo a eluição isocrática por 10 min.

No mesmo trabalho, os autores investigaram outro método de CLAE-UV (método B) para determinação da composição de EMAGs e na separação de isômeros *cis* e *trans*. As condições de análise foram: eluição isocrática com acetonitrila por 34 minutos e seus resultados foram comparados com o método de referência EN14103. Os autores relatam que os métodos apresentaram repetibilidade satisfatória (desvio padrão relativo < 3%), linearidade (coeficiente de determinação > 0,99). O método B foi comparado com o método de referência, cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, recomendado pela ASTM para a determinação de EMAGs em amostras de biodieseis e mostrou melhor resultado em termos de resolução de isômeros *cis* e *trans* e possibilitou a quantificação desses compostos.

Souza e colaboradores (2018) compararam dois métodos para determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos em biodiesel, aplicando CLAE-UV e o método de referência EN14103, adotado pela ANP como método oficial. As amostras de biodiesel também foram analisadas por RMN de ¹H. O método empregou padronização externa com oleato, linoleato e linolenato de metila e demonstrou boa linearidade ($R^2 > 0,995$). Os limites de detecção e quantificação, respectivamente, encontrados foram de 0,0001% e 0,0054% para o oleato de metila, 0,0002% e 0,0007% para o linoleato de metila e 0,0018% e 0,0004% para o linolenato de metila e forneceu resultados dentro das faixas esperadas de exatidão e precisão, com recuperação de 70-120% e repetibilidade inferior a 5%. O teste *t* pareado mostrou que o método proposto se correlaciona bem com o método de referência.

Um método analítico para determinação de EMAGs foi desenvolvido por Torres e colaboradores (2017), utilizando a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os autores demonstraram que a banda em

$1745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ não é adequada para biodiesel puro, somente para misturas diesel-biodiesel. O método empregou o *n*-heptano como solvente e a integração da região do dubleto entre 1222 e 1148 cm^{-1} , apresentando excelente correlação com a CG ($R^2=0,9999$) para amostras com teor de ésteres superior a 84,3%, com desvios médios de 1,0%. O estudo concluiu que a técnica é apropriada para o controle de qualidade industrial de biodieseis de diferentes origens vegetais, como girassol e *Jatropha curcas*. Essa metodologia não faz distinção entre os triglicerídeos da matéria-prima e os ésteres metílicos do biodiesel, impedindo que essa metodologia seja aplicada para monitoramento da reação de transesterificação.

Munir e colaboradores (2019) investigaram a síntese de biodiesel a partir do óleo de *Prunus Cerasoides*, por um catalisador de argila montmorilonita impregnada com cádmio (Cd) e manganês (Mn). O maior rendimento de EMAGs foi de 85%, obtido em 5 h de reação a 120°C , proporção molar de metanol:óleo de 12:1 e catalisador a 4% m/m. O biodiesel sintetizado foi posteriormente caracterizado por FTIR, CG-EM e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .

O trabalho de Ruschel e colaboradores (2016) utilizou a espectroscopia de RMN de ^1H para determinar o teor de ésteres metílicos do biodiesel de óleo de soja. A síntese do biodiesel foi realizada utilizando a metodologia *Transesterification Double Step Process* (TDSP), que realiza duas etapas distintas de transesterificação: a catalise básica seguida da catálise ácida, elaborada por Samios e colaboradores em 2009, onde a catalise ácida posterior à catalise básica visa transformar qualquer produto secundário proveniente da catalise básica (sabões e emulsões) em biodiesel. Na primeira etapa (catálise básica), foram avaliadas as massas do catalisador KOH (0,30 - 0,70 g) e o volume de metanol (20 – 60 mL). O experimento utilizou o Planejamento de Doehlert, para estabelecer as condições de melhor conversão através de um modelo multivariado. Os parâmetros para alcançar a melhor conversão de biodiesel (100%): na catálise básica foram 0,40 g de KOH, 60 mL de metanol para 100 mL de óleo. Para a segunda etapa (catálise ácida), manteve-se os volumes de metanol (20 mL) e ácido sulfúrico (0,30 mL) constantes e avaliaram as variáveis tempo de reação (30 - 150 minutos) e temperaturas ($55 - 75^\circ\text{C}$). A melhor conversão (99,8%) foi obtida nas condições de 90 minutos a 65°C . Os

cálculos de conversão foram realizados através dos dados obtidos nos espectros de RMN ^1H , operando a 400 MHz com solvente clorofórmio (CDCl_3).

Damasceno e colaboradores (2024), produziram biodieseis metílicos de soja, babaçu e fritura, comparando 2 metodologias: a primeira envolvendo uma etapa de transesterificação e a segunda envolvendo apenas uma. A conversão à ésteres metílicos foi determinada por RMN ^1H e pela metodologia oficial CG-DIC (EN 14103). Os autores observaram que a síntese com duas etapas de transesterificação contribuiu para o aumento da conversão para os biodieseis de soja (22,14% m/m), de babaçu (2,64% m/m) e de fritura (10,16% m/m).

2.8 EFEITO DA ADIÇÃO DE SAIS ALCALINOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL

Tubino e colaboradores (2016) conduziram um estudo comparativo do desempenho de catalisadores alcalinos homogêneos NaOH , NaOCH_3 , KOH e KOCH_3 na metanólise para produção de biodiesel, observando a influência tanto do ânion (hidróxido e metóxido) e do cátion metálico associado. Os catalisadores de potássio demonstraram taxas de reações superiores às observadas aos análogos de sódio. Segundo os autores, esse comportamento pode ser atribuído, em primeiro lugar, ao maior grau de dissociação dos sais de potássio em metanol, o que eleva a concentração de íons metóxido (CH_3O^-) disponíveis para o ataque nucleofílico à carbonila dos triglicerídeos. Além disso, o cátion K^+ pode influenciar a estabilidade dos reagentes, contribuindo para a redução da energia de ativação da reação de transesterificação. Os autores também relataram que a reação apresenta cinética de ordem zero, sugerindo um processo controlado pela interface metanol/óleo, considerando a baixa miscibilidade do metanol na fase oleosa.

Campos e colaboradores (2025) avaliaram o efeito de sais alcalinos ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$) na metanólise do óleo de soja catalisada com metóxido de sódio, realizando o monitoramento desta reação pelas medidas do índice de refração da mistura reacional. Foi adotado um modelo cinético de reação de ordem zero para a obtenção das constantes de velocidade nas temperaturas de

40, 50 e 60 °C, e mistura reacional agitada a 400 rpm e 800 rpm. Nas condições de 800 rpm e 40 °C, o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ se mostrou mais eficaz, aumentando a constante de velocidade em até 90% em relação à metanólise sem este aditivo, enquanto o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ aumentou as constantes em até 60%, destacando a eficiência dos acetatos de metais alcalinos para o aumento da velocidade da metanólise para a síntese do biodiesel.

Esipovich e colaboradores (2014) avaliaram o efeito de sais de potássio na eficiência do CaO como catalisador na metanólise do óleo de soja. Os sais foram adicionados diretamente à mistura reacional, sem procedimento de impregnação. As taxas de conversão obtidas com a adição dos sais foram melhores que a obtida com o CaO sem aditivo, mas não abordam o porquê do efeito observado.

Nascimento (2025) avaliou a influência da adição dos aditivos NaCl, KCl $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$, na eficiência da cal virgem *in natura* e da cal termicamente tratada na metanólise do óleo de soja a 60 °C, utilizando o planejamento fatorial 2^3 com ponto central para avaliar os parâmetros tempo (60 e 180 minutos), percentual de catalisador (1,7% e 5,3% m/m) e percentual de aditivo (0,17% e 0,93% m/m). Foi relatado que a conversão obtida para a cal *in natura* (45%), diminuiu com a adição de KCl (17%), mas aumentou quando adicionada de NaCl (62,0%), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (93,7%) e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (91,3%). A conversão obtida para a cal termicamente tratada (72%), aumentou quando adicionada de NaCl (93,7%), KCl (90,2%), $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (92,4%) e $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ (93,5%). Os efeitos principais e as interações tempo x catalisador e tempo x aditivo foram estatisticamente significativos para o $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ como aditivo no planejamento, alcançando conversão máxima de 92,95% nas condições de catalisador (5,3% m/m), aditivo $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ (0,93% m/m) e razão molar metanol:óleo (4:1) em 60 minutos de reação.

Yahaya e colaboradores (2020) avaliaram a influência da adição de óxido de potássio (K_2O) na dolomita para metanólise do óleo de palma. A dessorção térmica programada (DTP- CO_2) permitiu observar que a presença de K^+ aumenta expressivamente a densidade de sítios básicos no catalisador. Neste estudo, a dolomita calcinada a 850 °C obteve 87% de conversão de ésteres metílicos nas condições de razão molar metanol:óleo 12:1, catalisador 1% m/m, temperatura de 60 °C e tempo de reação de 1 h. A adição de K_2O a 15% m/m na

dolomita proporcionou um rendimento de 98,7% de ésteres metílicos nas mesmas condições reacionais.

Os estudos citados indicam que a adição de íons sódio e potássio interfere positivamente, influenciando na cinética da reação de transesterificação e no aumento de sítios básicos nos catalisadores utilizados, resultando em um aumento na taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Embora o tratamento térmico aumente a eficiência da dolomita na catálise, suas taxas de conversões obtidas não alcançam aquelas obtidas com catalisadores homogêneos (LIU *et al.*, 2007; ESIPOVICH *et al.*, 2014), então a utilização dos sais alcalinos NaCl, KCl, CH₃CO₂Na e CH₃CO₂K como aditivos é proposta nesse trabalho, para avaliar seus efeitos na catálise promovida pela dolomita para síntese de biodiesel de soja via metanólise.

2.9 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento de experimentos é uma metodologia estatística utilizada para planejar e conduzir experimentos de forma sistemática, onde os efeitos de múltiplos parâmetros sobre uma determinada resposta, podem ser avaliados simultaneamente. Montgomery (2017) explica que o planejamento experimental fatorial é uma metodologia que permite avaliar simultaneamente os efeitos de k fatores para uma determinada resposta de interesse.

Um dos modelos mais aplicados é o 2^k , no qual k fatores são avaliados em dois níveis previamente definidos, convencionalmente representados como baixo (-) e alto (+). Com frequência são observados planejamentos experimentais com mais de três fatores, permitindo identificar não somente a influência isolada de cada variável, mas também sua interação com as demais, e como influenciam e modificam o comportamento do sistema.

Santos e colaboradores (2014) buscaram otimizar a produção de biodiesel metílico de óleo de soja, utilizando dolomita calcinada como catalisador heterogêneo. O planejamento fatorial 2^3 foi aplicado. As variáveis independentes analisadas foram temperatura (55 – 65 °C), catalisador (0,6 – 12% m/m) e razão molar metanol:óleo (6:1 – 15:1). A análise de variância (ANOVA) demonstrou que

a razão molar metanol:óleo e o catalisador apresentaram efeitos mais significativos no rendimento de ésteres metílicos. O modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9130. Os autores utilizaram também a metodologia de superfície de resposta (MSR), que demonstrou que dentro da faixa experimental, os parâmetros de maior influência foram a razão molar metanol:óleo e o catalisador. As condições ótimas de reação relatadas foram: razão molar metanol:óleo de 10,5:1, concentração de catalisador de 1,3% m/m e tempo de reação de 240 min, alcançando 97% de conversão.

Jitjamnong e colaboradores (2019) estudaram a metanólise do óleo de canola para produção de biodiesel empregando micro-ondas (300 W). O catalisador utilizado foi obtido a partir do pó de cascas de ovos de galinha, dopado com cloreto de bário ($BaCl_2$) para aumentar sua eficiência. Os autores avaliaram a razão molar metanol:óleo (9:1 a 18:1), catalisador (1% a 5% m/m) e reutilização do catalisador (1 a 4 ciclos). As condições ótimas de reação foram temperatura de 65 °C, razão molar metanol:óleo de 9:1, concentração de catalisador 3% m/m e tempo de irradiação de 2 minutos, obtendo rendimento máximo de 94% de ésteres metílicos.

Nascimento e colaboradores (2009) investigaram a produção de biodiesel metílico de óleo de babaçu empregando aquecimento por micro-ondas, como alternativa ao método de aquecimento convencional. Os autores aplicaram um planejamento experimental composto com quatro réplicas no ponto central e seis pontos axiais, avaliando três variáveis fundamentais: tempo de irradiação (26,4, 40, 60, 80 e 93,6 segundos), concentração do catalisador KOH (0,66, 1,0, 1,5, 2,0, 2,34% m/m) e razão molar óleo:metanol (1:3,6, 1:5, 1:7, 1:9 e 1:10,4). As condições ótimas estabelecidas foram a razão molar de 1:7, concentração de KOH de 2,34% m/m e tempo de irradiação de 60 segundos, alcançando um rendimento de 99,07%.

3 OBJETIVOS

Investigar a influência da adição dos sais de metais alcalinos NaCl, KCl, CH_3CO_2Na e CH_3CO_2K , na síntese de biodiesel do óleo de soja, catalisada pela

dolomita comercial *in natura* e calcinada, bem como os efeitos do tempo de reação, percentual de aditivo e percentual de catalisador na conversão dos triglicerídeos à ésteres metílicos, empregando o planejamento fatorial.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES

- Dolomita em pó comercial Armazém Bezerra;
- Óleo de soja comercial Soya®;
- Álcool metílico P.A. (99,9% m/m, Proquímios, Rio de Janeiro, Brasil);
- Acetato de potássio (99,0% m/m, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA);
- Acetato de sódio anidro (99,0% m/m, VETEC, Rio de Janeiro, Brasil);
- Ácido clorídrico (2,5% v/v, Dinâmica, São Paulo, Brasil);
- Cloreto de sódio (99,7% m/m, J.T.Baker, San Pedro Xalostoc, México);
- Cloreto de potássio P.A. (99% m/m, VETEC, Rio de Janeiro, Brasil);
- Sulfato de sódio anidro P.A. (Dinâmica, São Paulo, Brasil);
- Água deionizada.

4.2 EQUIPAMENTOS

- Bomba de vácuo (Kasvi, 35/40 L/min, 650 mmHg, 1/6 HP);
- Balança analítica ($\pm 0,0001$ g, Shimadzu®, modelo ATX224R, Brasil);
- Placa de aquecimento com agitação (IKA®, modelo C-MAG HS 7);
- Mufla (Quimis®, modelo Q318S24, São Paulo, Brasil);
- Difratorômetro de Raio-X (DRX) (Rigaku®, modelo Miniflex II, Noida, Índia);
- Espectrômetro de RMN ^1H (Bruker®, modelo AVANCE-500, Reino Unido);
- Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) Quanta 450 FEG (FEI Company, EUA), equipado com detector de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) (Ultim Max 40, Oxford Instruments, Reino Unido);

- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier com o modo de reflectância total atenuada (ATR-FTIR) (Bruker®, modelo Vertex 70v, Alemanha);
- Vórtex (Kasvi, 2800 rpm).

4.3 TRATAMENTO TÉRMICO DA DOLOMITA

A dolomita *in natura* comercial utilizada apresentou o aspecto de um pó branco e compacto. Conforme a descrição no rótulo do produto, ela é composta por carbonato de cálcio e magnésio. Os óxidos formados pela decomposição da dolomita após a calcinação absorvem umidade e gás carbônico do ar atmosférico, produzindo hidróxidos e carbonatos metálicos, de modo que o material pode conter, em sua composição, quantidades significativas destas substâncias.

A dolomita *in natura* foi acondicionada em um cadinho de porcelana, levada à mufla e calcinada à 850 °C por 2 horas, conforme descrito por Ilgen (2011). Após, o material foi acondicionado em dessecador com sílica gel.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA DOLOMITA *IN NATURA* E DA DOLOMITA TERMICAMENTE TRATADA

4.4.1 Análise por ATR-FTIR

Amostras da dolomita *in natura* e da dolomita termicamente tratada foram analisadas por ATR-FTIR empregando a faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos e processados com o auxílio do *software* Opus, versão 6.5.

4.4.2 Análise Por Difração De Raio X (DRX)

Amostras da dolomita *in natura* e da dolomita termicamente tratada foram analisadas pelo DRX, utilizando radiação Cu - K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando a 40 kV, e 40 mA. A varredura foi realizada na faixa 10 a 80° (2 θ), intervalo de aquisição (0,02°) e tempo de aquisição de 1 segundo.

4.4.3 Análise Por Microscopia Eletrônica Por Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva (MEV-EDS)

As amostras de dolomita tratada e não tratada termicamente foram analisadas por microscopia, feita no equipamento MEV-FEI QUANTA FEG 450 com uma voltagem de aceleração de 20 kV, no modo vácuo e utilizando o recurso de detecção de elétrons secundários. Detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de *spot*, distância e trabalho, bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias apresentadas. A composição elementar foi determinada por EDS.

4.4.4 Análise Da Força Básica da Dolomita *in natura* e da Dolomita Termicamente Tratada

A determinação da força básica (H $_+$) da dolomita *in natura* e da dolomita termicamente tratada foi realizada pelo método ácido-base de Hammett (SILVA *et al.*, 2023b). Através deste ensaio é possível verificar a presença ou ausência de sítios catalíticos ativos pela mudança da cor da solução com o catalisador.

Para esta investigação, pesou-se 25 mg das amostras de dolomita *in natura* e de dolomita termicamente tratada, em microtubos. Após, adicionou-se 1 mL de solução metanólica dos indicadores 0,1% m/v. A saber, os indicadores utilizados neste ensaio foram: azul de timol, amarelo de dimetila, verde de

bromocresol, vermelho neutro, fenolftaleína, índigo, 2,4-dinitroanilina e nitroanilina. A mistura foi agitada em um vórtex por 1 minuto. Após 24 horas de repouso, a coloração foi observada e comparada com a solução do indicador sem adição da dolomita. Embora esta investigação seja realizada com os indicadores dissolvidos em solventes apolares, o metanol foi utilizado para fornecer uma avaliação mais compatível da basicidade nas condições de transesterificação (YOOSUK *et al.*, 2010).

4.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS ADITIVOS NA SÍNTESE DE BIODIESEL

Em um balão de fundo chato de 250 mL, foram adicionados 50,0 g de óleo de soja. O sistema foi aquecido em placa de aquecimento a 65 °C. Em béqueres separados, pesou-se 0,75 g de dolomita termicamente tratada e massa suficiente para 3,4 mmol das substâncias empregadas como aditivos (NaCl, KCl, CH₃CO₂Na, CH₃CO₂K) (Tabela 1).

Tabela 1 - Massas dos aditivos utilizados na síntese de biodiesel

Aditivo	Massa (g)
NaCl	0,20
KCl	0,25
CH ₃ CO ₂ Na	0,28
CH ₃ CO ₂ K	0,33

Fonte: A autora (2026)

Em seguida, adicionou-se 14 mL de metanol, para dissolver o aditivo. A dolomita termicamente tratada e a mistura de metanol e aditivo foram adicionadas simultaneamente ao óleo aquecido e o balão foi acoplado a um condensador de bolas (Figura 4). A razão molar metanol:óleo foi de 6:1. Um termômetro foi utilizado para monitorar a temperatura da reação (65 °C). A mistura reacional foi mantida sob agitação de 900 rpm, por 120 minutos.

Figura 4 - Produção de biodiesel para avaliação de aditivos



Fonte: A Autora (2026)

Após os 120 minutos, retirou-se uma alíquota de 5 mL da mistura reacional. Essa alíquota foi submetida a centrifugação por 2 minutos. O sobrenadante foi removido e sofreu a adição de 5 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Essa mistura foi homogeneizada por 30 segundos e centrifugada a 4000 rpm por 2 minutos. A fase superior (fase menos polar) foi removida e lavada com 3 porções de 5 mL de água destilada a 70 °C, homogeneizando-se em vórtex por 30 segundos e centrifugando-se a 4000 rpm por 2 minutos, após cada lavagem. Por fim, adicionou-se 0,50 g de sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) e agitou-se em vórtex por 30 segundos. O sobrenadante (biodiesel purificado) foi removido após centrifugação por 2 minutos a 4000 rpm.

O efeito isolado da dolomita termicamente tratada foi avaliado realizando a síntese dos biodieseis sem os aditivos. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Os espectros de RMN ^1H dos biodieseis foram obtidos após a sua dissolução em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os espectros foram processados no *software* TopSpin (versão 4.3.0). O cálculo da conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos foi realizado empregando a equação 1:

$$C(\%) = \frac{2I_{EM}}{3I_{\alpha-CH_2}} \times 100$$

Equação (1)

onde: $C(\%)$ é a conversão percentual dos triglicerídeos aos correspondentes ésteres metílicos; I_{EM} é o valor da integração dos prótons metílicos (um singlete forte em $\delta = 3,66$ ppm); $I_{\alpha-CH_2}$ é o valor da integração dos prótons metilênicos (um tripleto em $\delta = 2,33$ ppm) os fatores 2 e 3 derivam do fato de que o carbono metilênico possui dois prótons e o carbono metílico apresenta três prótons.

4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

Nesta etapa, o acetato de potássio foi empregado como aditivo por ter proporcionado a maior conversão entre os aditivos avaliados neste estudo.

O planejamento fatorial foi realizado com quatro fatores em dois níveis (2^4), com o objetivo de avaliar os efeitos do percentual de catalisador, percentual de aditivo, razão molar metanol:óleo e tempo de reação sobre a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Os níveis investigados estão apresentados na Tabela 2 e corresponderam a 1, 2 e 3% (m/m) de catalisador; 0,6, 0,7 e 0,8% (m/m) de aditivo; razões molares metanol:óleo de 6:1, 9:1 e 12:1; e tempos de reação de 60, 120 e 180 min. As sínteses foram realizadas empregando 50 g de óleo de soja. As combinações fatoriais dos níveis inferior e superior foram conduzidas em duplicata, enquanto o ponto central foi avaliado em quatro

repetições, totalizando 36 experimentos. A ordem de execução dos ensaios foi aleatorizada.

Tabela 2 - Fatores e níveis no planejamento fatorial 2^4 com ponto central

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Aditivo (% m/m)	0,6	0,7	0,8
Catalisador (% m/m)	1	2	3
Razão molar metanol:óleo	6:1	9:1	12:1
Tempo de reação (minutos)	60	120	180

Fonte: a autora (2026)

O processamento dos dados obtidos foi realizado no programa estatístico Moode (2025), para análise de variância (ANOVA) e determinação dos efeitos principais e interações dos fatores, utilizando um intervalo de confiança de 95%. Um modelo de predição da conversão através das variáveis reais (não codificadas) foi construído utilizando os efeitos e as interações significativas.

O teste de curvatura foi conduzido comparando-se a média das respostas nos pontos fatoriais ($\bar{Y}_f$) com a média das respostas nos pontos centrais ($\bar{Y}_c$), calculando-se inicialmente a soma quadrática de curvatura (SQ_C), dada pela Equação 2,

$$SQ_C = \frac{n_f n_c}{n_f + n_c} (\bar{Y}_f - \bar{Y}_c)^2$$

(Equação 2)

onde: n_f e n_c representam, respectivamente, o número de experimentos fatoriais e o número de réplicas no ponto central.

Em seguida, obteve-se o quadrado médio de curvatura (MQ_C), de acordo com a Equação 3, com o grau de liberdade da curvatura (GL_C) sendo igual a 1.

$$MQ_C = \frac{SQ_C}{GL_C}$$

(Equação 3)

O parâmetro F foi calculado pela Equação 4

$$F = \frac{MQ_C}{MQ_{erro}}$$

(Equação 4)

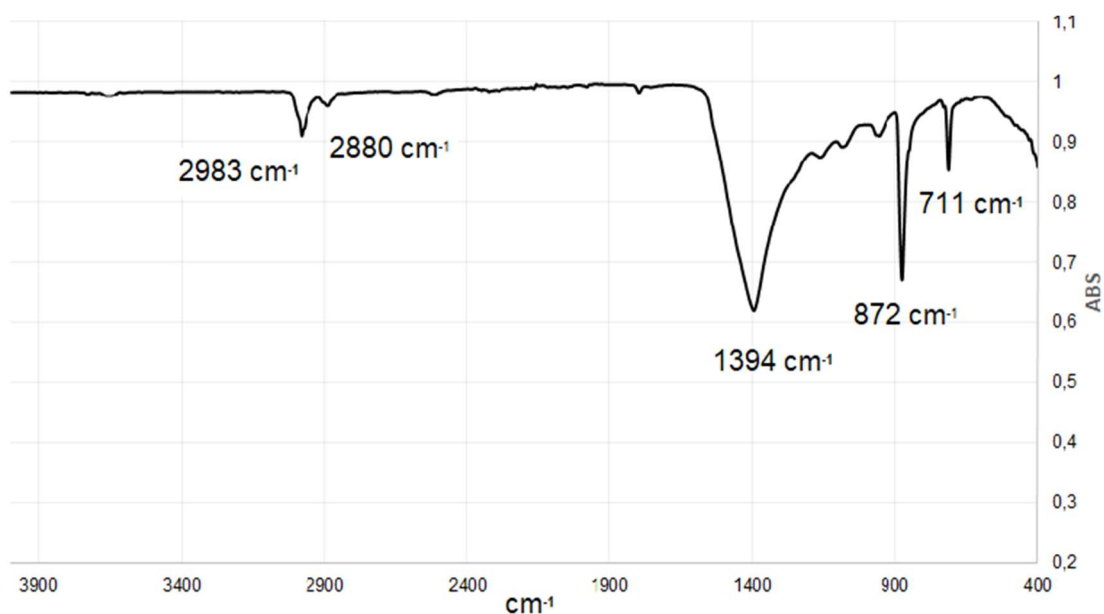
onde: MQ_{erro} é o quadrado médio do erro puro resultante das réplicas experimentais, permitindo avaliar se a diferença entre $\bar{Y}_f$ e $\bar{Y}_c$ é estatisticamente significativa e, portanto, indicativa de curvatura na região experimental.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise por ATR-FTIR

Os espectros obtidos pela análise de ATR-FTIR apresentados nas Figuras 4 e 5 são, respectivamente, das amostras de dolomita *in natura* e dolomita calcinada. Ambos os perfis apresentam as bandas características de deformação angular fora do plano, estiramento assimétrico e deformação angular no plano em 711 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 1.394 cm^{-1} , para os grupamentos CO_3^{2-} e 2880 cm^{-1} e 2983 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento C-H. Foi observada uma intensidade maior dos sinais na Figura 4, evidenciando uma maior concentração de carbonatos antes do tratamento térmico (CORREIA, 2015; BONFIM, 2022).

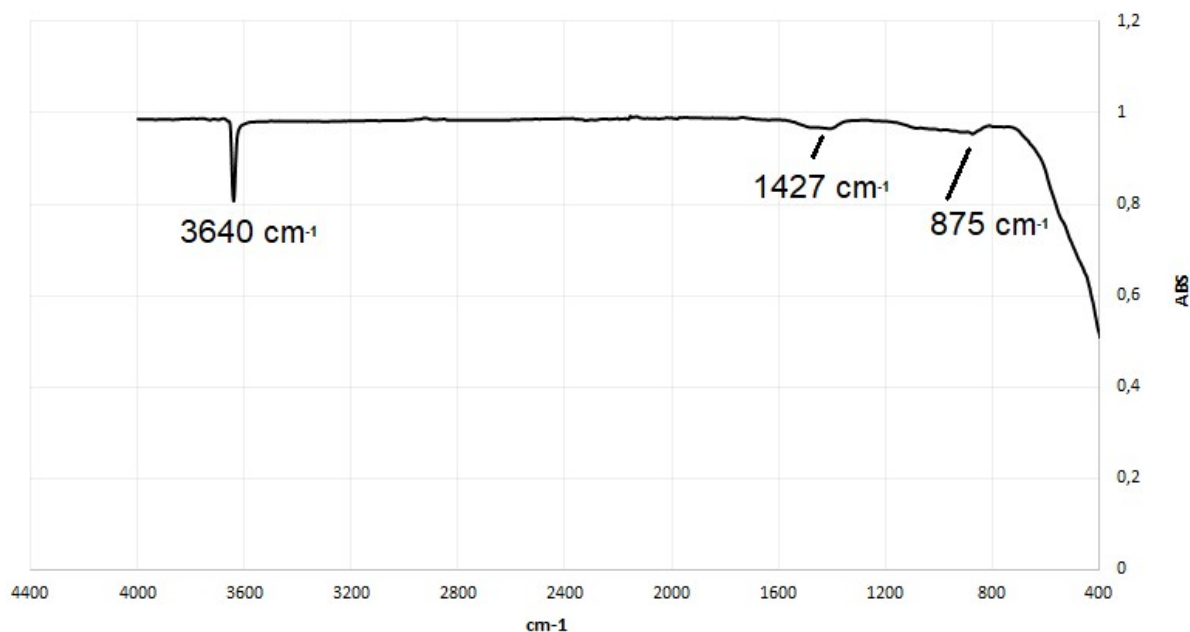
Figura 5 - Espectro de ATR-FTIR da dolomita *in natura*



Fonte: A autora (2026)

O sinal em 3.640 cm^{-1} é atribuído à formação de OH livre (FERRAZ *et al.*, 2020). Acredita-se que essa espécie se forma através da rápida reidratação superficial do óxido de cálcio, devido à sua alta capacidade higroscópica. Os sinais fortes na região de 1427 e 875 cm^{-1} referentes às ligações do grupamento carbonato, antes vistos no espectro da dolomita *in natura*, (Figura 4) estão visivelmente menos intensos, indicando sua conversão em óxidos (Figura 5) (AJALA *et al.*, 2019).

Figura 6 - Espectro ATR-FTIR da dolomita termicamente tratada



Fonte: A autora (2026)

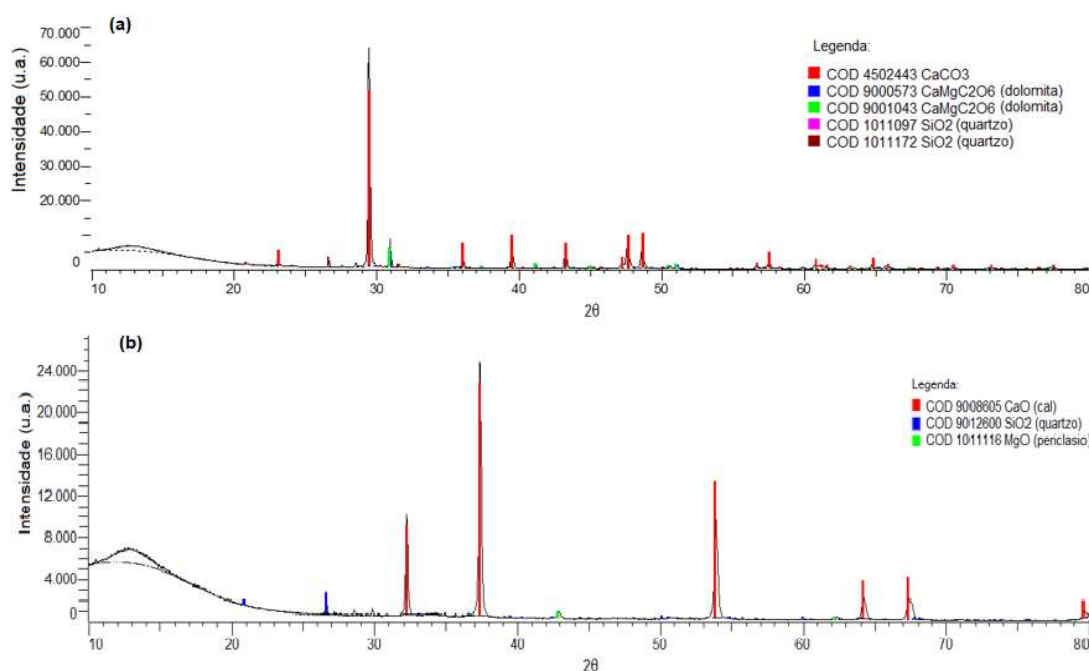
5.2 Análise por DRX e MEV-EDS

Os difratogramas de raio-X foram utilizados para identificar a base cristalográfica tanto da dolomita *in natura* quanto da dolomita calcinada. A análise de fases foi realizada pelo programa DIFFRAC.EVA 6.1 (64 Bit), 2023, versão EVA V2, (BRUKER AXS, 2023), integrado ao banco de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Para a dolomita *in natura* (Figura 7a) a maior parte das linhas de difração são atribuídas à fase da calcita, localizadas em 23,2°, 29,5°, 36,1°, 39,4°, 43,3°, 47,2°, 48,8° (ICDD N° 4502443). As linhas de difração mais evidenciadas, descritas como fase da dolomita estão em 31°, 37,4°, 41,3° (ICDD N° 3001043 e N° 9000573). O difratograma também evidencia a presença de quartzo (óxido de silício) nos sinais 21,9°, 26,4° e 60° (ICDD N° 1011097 e 1011172).

Para a dolomita termicamente tratada (Figura 7b), percebe-se que o difratograma não apresenta as linhas relativas à calcita e aos carbonatos de cálcio e magnésio, apresentando linhas referentes à cal (óxido de cálcio) em 32,2°, 37,4°, 53,8°, 64,1°, 67,3° (ICDD N° 9008605) e ao periclase (óxido de

magnésio) em 42,9° e 62,3° (ICDD N° 1011116). Estas linhas indicam que a calcinação realizada foi eficiente e os carbonatos foram convertidos a óxidos. As linhas referentes ao quartzo se mantiveram na mesma região, um pouco mais expressivas 21,9°, 26,4° e 60° (ICDD N° 9012600).

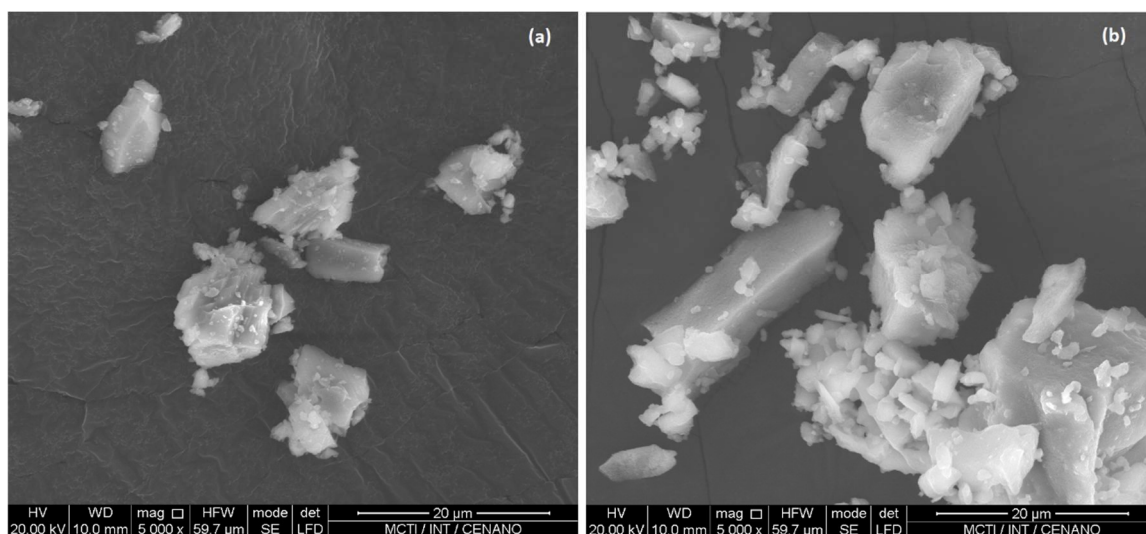
Figura 7 - Difratomogramas da dolomita *in natura* (a) e dolomita termicamente tratada (b)



Fonte: A autora (2026)

As micrografias obtidas por MEV (Figura 8) exibem diferenças nas morfologias da dolomita antes e após o tratamento térmico. A amostra de dolomita *in natura* (Figura 8a) exibe em sua estrutura uma superfície lisa e com baixa porosidade aparente, enquanto a dolomita termicamente tratada (Figura 8b) exibe uma superfície mais porosa. Essas diferenças morfológicas são atribuídas à liberação de dióxido de carbono durante a calcinação. Neste processo, a saída do CO₂ promove o desenvolvimento de porosidade, aumentando a acessibilidade aos sítios ativos de óxido de cálcio e magnésio (CORREIA *et al.*, 2015; ABDULLAH *et al.*, 2021).

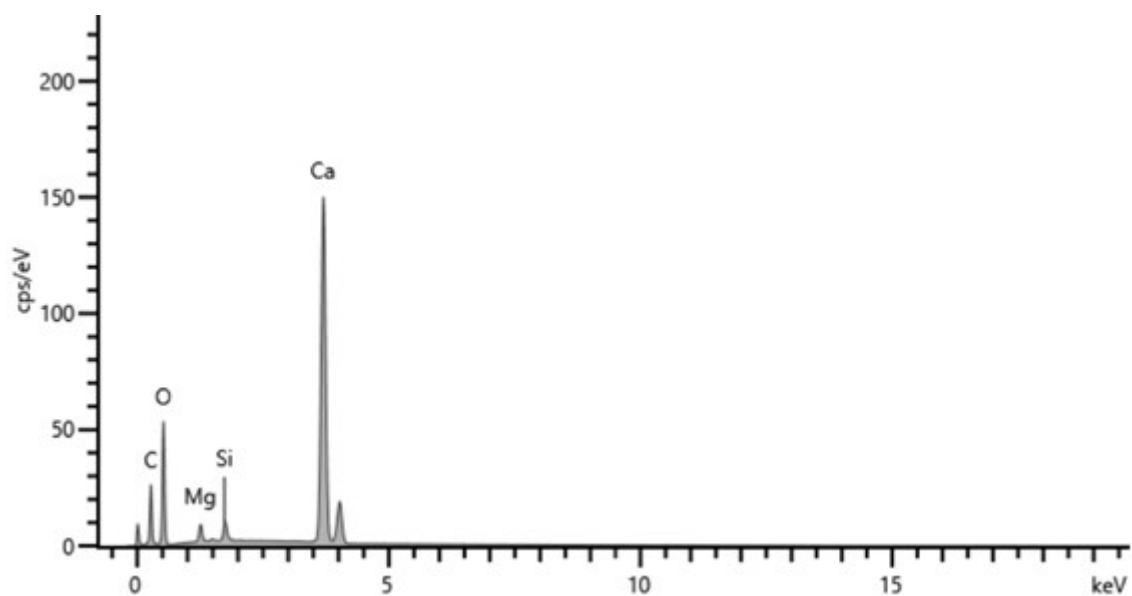
Figura 8 - Imagens obtidas por MEV de dolomita *in natura* (a) e dolomita termicamente tratada (b)



Fonte: A autora (2026)

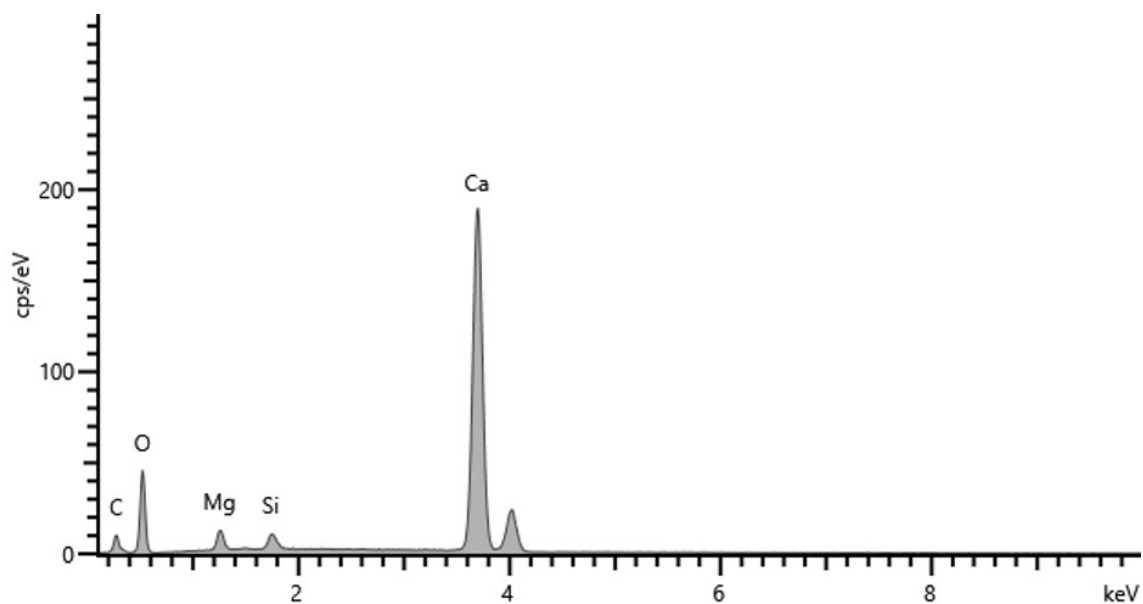
Os espectros obtidos por EDS explicam o perfil elementar, com sinais de carbono e oxigênio pronunciados para os carbonatos presentes na dolomita *in natura* (Figura 8), bem como a presença de silício, de forma pontual, podendo ser proveniente da jazida de onde se extraiu a dolomita. Para a dolomita termicamente tratada, o espectro (Figura 9) mostra uma diminuição significativa no sinal do carbono e leve diminuição do sinal de oxigênio, devido a liberação de CO₂ durante a etapa de calcinação, mostrando a formação de óxidos de cálcio e magnésio. É esperado que os sinais de cálcio e magnésio se intensifiquem na amostra após o tratamento térmico, fato justificado pela alteração mássica da amostra (CAVALCANTE, 2017).

Figura 9 - Espectro obtido por EDS de dolomita *in natura*



Fonte: A autora (2026)

Figura 10 - Espectro obtido por EDS de dolomita tratada termicamente



Fonte: A autora (2026)

5.3 Determinação da basicidade da dolomita *in natura* e termicamente tratada

Neste ensaio, a mudança de coloração indica que os sítios básicos presentes na superfície do catalisador possuem força suficiente para desprotonar o ácido conjugado do indicador, formando sua espécie básica, responsável pela alteração visual observada, conforme mostrado na tabela 3. Por outro lado, quando não há mudança de cor, infere-se que esses sítios apresentam basicidade inferior à necessária para promover a desprotonação do indicador e o pH é menor que o pKa do seu ácido conjugado do indicador. O ensaio para a investigação da basicidade de um catalisador heterogêneo é importante para auxiliar na caracterização de sítios catalíticos ativos necessários para as reações de transesterificação (FRAILE *et al.*, 2009; YOOSUK *et al.*, 2010, XIE *et al.*, 2006).

Tabela 3 - Indicadores de Hammett empregados para a avaliação da basicidade

Indicador	pKa	Cor da forma ácida	Cor da forma básica	Referência
Azul de timol (1ª transição)	1,7	Vermelho	Amarelo	STREULI, 1967 <i>apud Wired Chemistry</i>
Amarelo de dimetila	3,3	Vermelho	Amarelo	STREULI, 1967 <i>apud Wired Chemistry</i>
Verde de bromocresol	4,7	Amarelo	Azul	STREULI, 1967 <i>apud Wired Chemistry</i>
Vermelho neutro	8,0	Vermelho	Amarelo	SILVA <i>et al.</i> , 2023 ^a

Azul de timol (2ª transição)	9,2	Amarelo	Azul	STREULI, 1967 <i>apud Wired Chemistry</i>
Fenolftaleína	9,3	Incolor	Rosa	ANGELICI <i>et al.</i> , 2015
Índigo	12,2	Azul	Amarelo	FAUNGNAWAKIJ <i>et al.</i> , 2011
2,4-dinitroanilina	15	Amarelo	Violeta	ANGELICI <i>et al.</i> , 2015
Nitroanilina	18,4	Incolor	Laranja	ANGELICI <i>et al.</i> , 2015

Fonte: A autora (2026)

As Figuras 11-18 demonstram as variações de cores observadas nos indicadores utilizados no teste de Hammett para a determinação da força básica (H_-) das amostras de dolomita *in natura* e dolomita termicamente tratada.

Figura 11 - Ensaio de basicidade com o indicador Azul de timol (Z) para dolomita *in natura* (ZN) e dolomita termicamente tratada (ZC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 12 - Ensaio de basicidade com o indicador Amarelo de dimetila (A) para dolomita *in natura* (AN) e dolomita termicamente tratada (AC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 13 - Ensaio de basicidade com o indicador Verde de bromocresol (B) para dolomita *in natura* (BN) e dolomita termicamente tratada (BC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 14 - Ensaio de basicidade com o indicador Vermelho neutro (Vt) para dolomita *in natura* (VtN) e dolomita termicamente tratada (VtC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 15 - Ensaio de basicidade com o indicador Fenolftaleína (F) para dolomita *in natura* (FN) e dolomita termicamente tratada (FC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 16 - Ensaio de basicidade com o indicador Índigo (I) para dolomita *in natura* (IN) e dolomita termicamente tratada (IC)



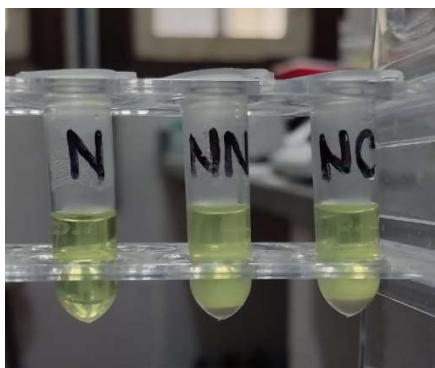
Fonte: A autora (2026)

Figura 17 - Ensaio de basicidade com o indicador 2,4-dinitroanilina (D) para dolomita *in natura* (DN) e dolomita termicamente tratada (DC)



Fonte: A autora (2026)

Figura 18 - Ensaio de basicidade com o indicador nitroanilina (N) para dolomita *in natura* (NN) e dolomita termicamente tratada (NC)



Fonte: A autora (2026)

Como se pode observar, a dolomita *in natura* produziu soluções de colorações características das faixas básicas dos indicadores azul de timol (1ª transição) e amarelo de dimetila (Figuras 11 e 12). Além disso, mudou a coloração da solução com o verde de bromocresol para a cor intermediária do indicador (verde = amarelo + azul) (Figura 13). Para os demais indicadores, não foi observada a mudança de coloração (Figuras 14 a 18). Portanto a força básica da dolomita *in natura* é menor que 4,7 ($H_- < 4,7$). Por outro lado, a dolomita termicamente tratada produziu as cores das faixas básicas para todos os indicadores, exceto para a 2,4-dinitroanilina (Figura 17) e nitroanilina (Figura 18). Para o índigo (Figura 16) foi observada a cor intermediária (verde = azul + amarelo), de modo que a força básica da dolomita termicamente tratada é menor que 12,2 ($H_- < 12,2$), demonstrando o aumento da basicidade de dolomita após o tratamento térmico.

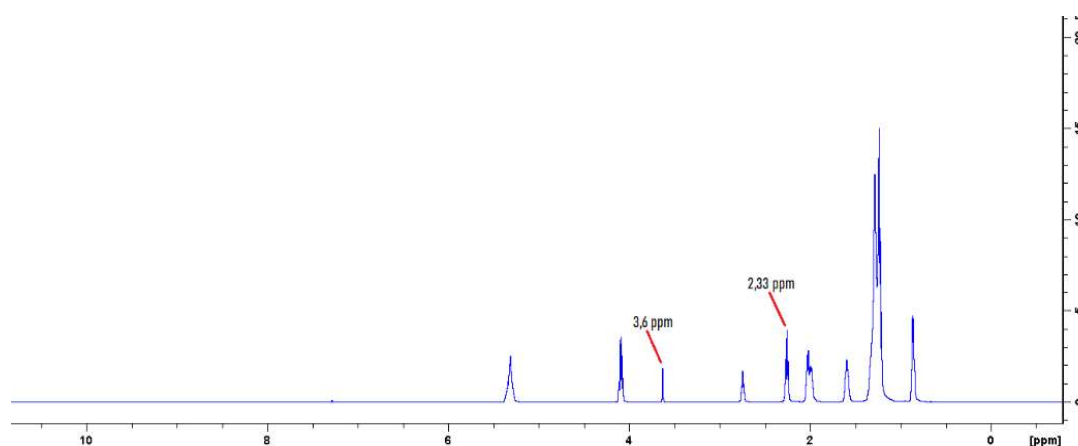
Os testes de basicidade de Hammett demonstraram que a basicidade da dolomita termicamente tratada é superior a basicidade da dolomita *in natura*, indicando que a eficiência catalítica conferida após o tratamento térmico seja também superior. Os resultados obtidos pelo MEV-EDS e DRX demonstraram que a composição da dolomita se altera após o tratamento térmico e, que óxidos de cálcio e magnésio são formados.

5.4 Avaliação do efeito dos aditivos na síntese do biodiesel

Foi avaliado o efeito da adição de sais alcalinos como aditivos, com o objetivo de aumentar a eficiência da dolomita na conversão de óleo de soja em biodiesel metílico, sob catálise da dolomita termicamente tratada. A escolha por usar somente a dolomita termicamente tratada foi realizada visando alcançar condições reacionais mais brandas para teores de ésteres de, no mínimo, 96,5%, exigido pela norma da ANP (BRASIL, 2023).

A determinação da conversão dos triglicerídeos foi realizada empregando a Equação 1. A Figura 19 apresenta um espectro de RMN ^1H obtido ao final da síntese de um dos biodieseis, identificando os sinais empregados para o cálculo da conversão.

Figura 19 - Espectro de RMN ^1H de amostra de biodiesel, evidenciando os sinais 2,3 ppm e 3,6 ppm



Fonte: A autora (2026)

A dolomita termicamente tratada apresentou conversão de 8,25% (Tabela 4). A adição de NaCl elevou a conversão para 83,49%, enquanto o uso KCl resultou em 79,03%. Quando $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ foi empregado, a conversão alcançou 90,51%, enquanto com $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ atingiu 91,00%, correspondendo ao maior valor observado entre os sais avaliados. Esses valores representam um aumento substancial em relação à dolomita sem aditivos. Em comparação com os cloretos, os acetatos foram mais eficientes, promovendo incrementos de

aproximadamente 6,7% para os sais de sódio ($\text{NaCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) e 16,9% para os sais de potássio ($\text{KCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$).

Tabela 4 - Conversão de triglicerídeos em biodiesel, catalisado por dolomita termicamente tratada, sem e com os aditivos

Aditivo	Conversão (%)
Sem aditivo	$8,25 \pm 5,8$
NaCl	$83,49 \pm 3,5$
KCl	$79,03 \pm 16,4$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	$90,51 \pm 3,6$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$	$91,00 \pm 6,1$

Fonte: A autora (2026)

A maior eficiência observada para os acetatos pode estar associada à sua maior solubilidade em metanol quando comparados aos cloretos. Durante os experimentos, verificou-se que os acetatos se dissolveram completamente no metanol utilizado na reação, enquanto os cloretos apresentaram apenas dissolução parcial. Essa maior dissolução tende a aumentar a disponibilidade de íons no meio reacional, elevando a força iônica da solução, o que pode favorecer o desenvolvimento da reação e contribuir para as maiores conversões observadas.

5.5 Planejamento fatorial

A Tabela 5 apresenta a matriz experimental do planejamento fatorial completo 2^4 , com 4 repetições no ponto central, empregada para avaliar os efeitos principais e as interações entre as quatro variáveis investigadas na conversão percentual dos triglicerídeos a ésteres metílicos na síntese do biodiesel: razão molar metanol:óleo (A), concentração de catalisador (B), tempo de reação (C) e concentração de aditivo (D). Todos os fatores foram estudados em seus respectivos valores codificados (-1, 0 e +1). Os valores de conversão

obtidos variaram de 87,835% a 99,696%, evidenciando amplitude adequada para detectar tendências e efeitos significativos no sistema estudado.

Buscou-se a construção de um modelo fatorial completo, incorporando os efeitos principais dos fatores (A, B, C e D), interações de segunda ordem (A×B, A×C, A×D, B×C, B×D e C×D) e interações de terceira ordem (A×B×C, A×B×D, A×C×D e B×C×D). A inclusão dessas interações se deu por considerar que a conversão na transesterificação pode ser influenciada por combinações simultâneas das variáveis independentes investigadas. Dessa forma, o modelo resultante permitirá avaliar de maneira abrangente a contribuição individual de cada fator e os possíveis efeitos sinérgicos ou antagônicos entre eles, fornecendo uma descrição estatística mais robusta do sistema reacional.

Tabela 5 - Matriz do planejamento fatorial 2^4 com variáveis codificadas e conversão obtida na síntese do biodiesel

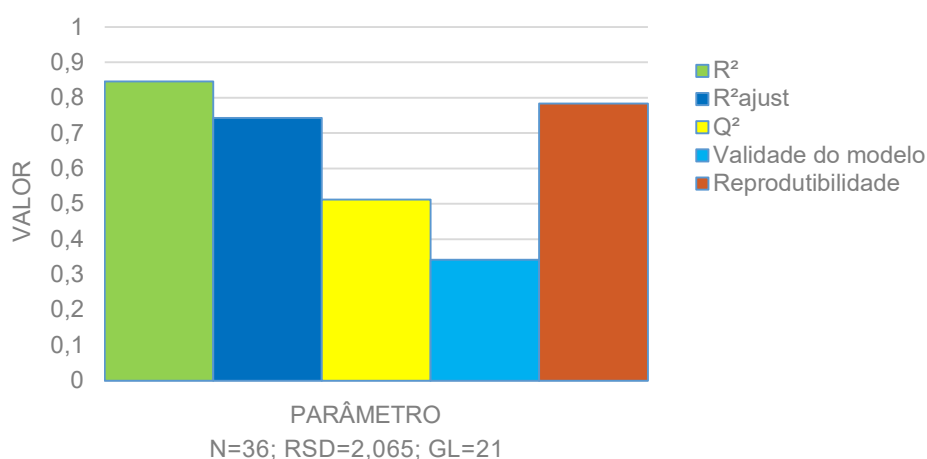
Experimento ^(a)	Razão molar metanol:óleo (A)	Concentração de catalisador (B)	Tempo de reação (C)	Concentração de aditivo (D)	Conversão (%)	
1-17	-1	-1	-1	-1	87,835	87,835
2-18	1	-1	-1	-1	96,367	96,367
3-19	-1	1	-1	-1	97,494	97,494
4-20	1	1	-1	-1	95,785	95,785
5-21	-1	-1	1	-1	96,061	96,061
6-22	1	-1	1	-1	97,838	97,838
7-23	-1	1	1	-1	96,913	96,913
8-24	1	1	1	-1	96,857	96,857
9-25	-1	-1	-1	1	90,765	90,765
10-26	1	-1	-1	1	93,857	93,857
11-27	-1	1	-1	1	82,152	82,152
12-28	1	1	-1	1	96,899	96,899
13-29	-1	-1	1	1	97,338	97,338
14-30	1	-1	1	1	96,256	96,256
15-31	-1	1	1	1	96,297	96,297
16-32	1	1	1	1	96,843	96,843
33	0	0	0	0	95,758	95,758
34	0	0	0	0	94,94	94,94

35	0	0	0	0	96,381	96,381
36	0	0	0	0	91,815	91,815

(a) A ordem de realização dos experimentos foi aleatorizada. Fonte: A autora (2026)

O modelo inicialmente obtido para representar a conversão em função dos fatores estudados apresentou regressão com $R^2 = 0,845$, indicando que cerca de 84,6% da variabilidade observada é explicada pelos termos incluídos (Figura 20). Embora esse valor sugira um ajuste elevado aos dados experimentais, o R^2 ajustado foi de 0,742 (Figura 20), sugerindo que a inclusão de múltiplos termos — especialmente interações de ordem superior — não contribuiu de maneira proporcional para a explicação da variabilidade. O R^2 ajustado corrige o coeficiente de determinação levando em conta o número de parâmetros estimados, de modo que a diferença entre R^2 e R^2 ajustado aponta para uma provável superparametrização do modelo e a inclusão de termos com baixa contribuição estatística (MONTGOMERY, 2017).

Figura 20 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo fatorial para a resposta conversão.



Fonte: A Autora (2026)

A capacidade preditiva do modelo, avaliada por Q^2 foi de 0,512 (Figura 20), reforça essa interpretação. O Q^2 foi obtido por validação cruzada e

mede a capacidade do modelo de prever observações não utilizadas no ajuste (WOLD *et al.*, 2001). Embora o valor obtido seja moderado, a diferença entre R^2 e Q^2 foi superior a 0,30, valor considerado elevado e indesejável. Essa discrepância sugere que o modelo ajusta bem os dados experimentais, mas não mantém o desempenho quando submetido à predição, indicando possível sobreajuste parcial ou influência significativa de ruído experimental. Esse comportamento é comum em modelos que incluem interações múltiplas de alta ordem, sobretudo quando sua significância estatística é limitada (TELES, 2022).

A análise de parâmetros adicionais do ajuste do modelo reforça essa interpretação. A validade do modelo, um parâmetro calculado a partir do p-valor do teste de falta de ajuste (SARTORIUS 2017), foi de 0,342 (Figura 20), indicando adequação estatística moderada (entre 0,25 e 0,5), sugerindo que o modelo apresenta limitações, porém aceitáveis (MONTGOMERY 2017; TELES, 2022). Valores de validade inferiores a 0,25 indicariam falta de ajuste significativa, ou seja, o erro do modelo é estatisticamente maior que o erro puro obtido a partir das réplicas experimentais.

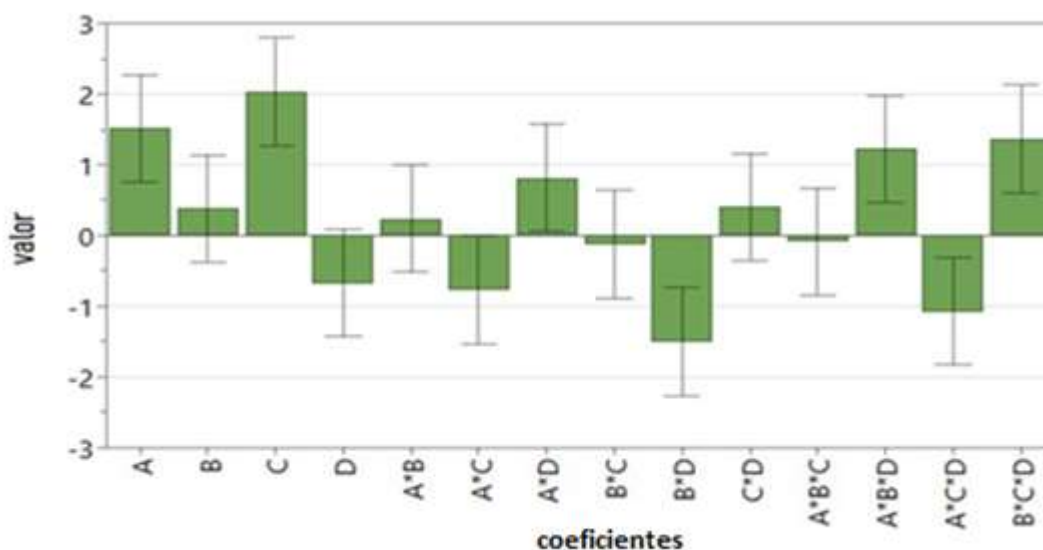
A reprodutibilidade foi estimada a partir da relação entre a média quadrática do erro puro e a média quadrática total da resposta. O valor obtido foi 0,784 (Figura 20), indicando que aproximadamente 78,4% da variabilidade total da resposta não é atribuída ao erro experimental, mas às diferenças reais entre as condições experimentais. Esse resultado evidencia boa consistência entre as réplicas experimentais. Valores superiores a 0,5 são geralmente considerados indicativos de reprodutibilidade aceitável (TELES, 2022).

Com base nos parâmetros apresentados, ficou evidente que as limitações observadas nas análises estatísticas se relacionam principalmente ao modelo ajustado, que pode ser melhorado pela remoção de termos não significativos, e não à qualidade ou repetibilidade dos experimentos.

A análise das estimativas dos efeitos principais do modelo e suas interações na conversão (Figura 21) evidenciou que a interação tripla $A \times B \times C$ apresenta efeito próximo de zero, com intervalo de confiança que inclui a nulidade, indicando ausência de contribuição estatisticamente significativa para a conversão. Assim, com o objetivo de aprimorar o modelo e obter um modelo de regressão mais adequado, esse termo foi excluído para a construção de um

novo modelo. Os demais efeitos e interações de ordem inferior não significativas foram mantidos considerando o princípio de hierarquia.

Figura 21 - Coeficientes associados aos efeitos principais e interações do planejamento fatorial 2^4 na conversão, com intervalos de confiança a 95%. A=razão molar metanol:óleo; B=concentração do catalisador; C=tempo de reação; D=concentração do aditivo



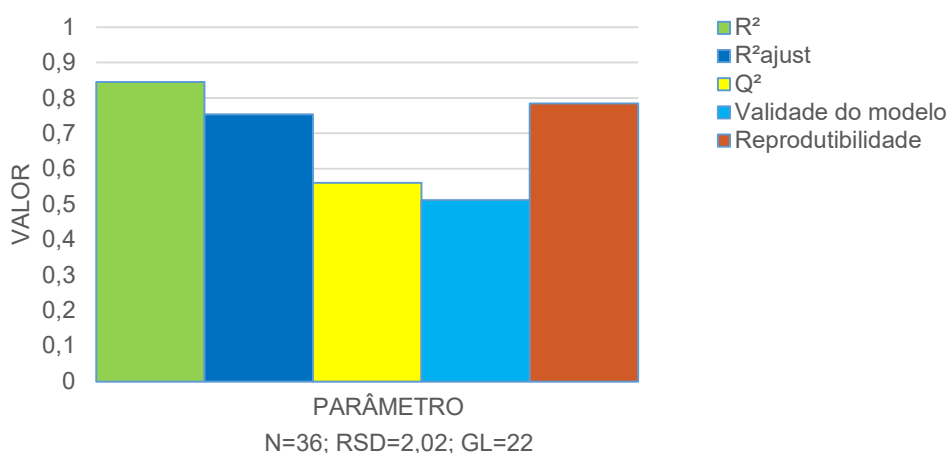
Fonte: A autora (2026)

Após a exclusão da interação $A \times B \times C$ foi observado alguma melhoria nos parâmetros estatísticos de ajuste e predição para o novo modelo (Figura 22). Embora o coeficiente de determinação (R^2) tenha permanecido praticamente inalterado (de 0,846 para 0,845), e o R^2 ajustado tenha apresentado ligeiro aumento (de 0,743 para 0,753), o parâmetro Q^2 , que passou de 0,512 para 0,561. Esse aumento indica ganho na capacidade preditiva do modelo, revelando que a remoção da interação tripla resultou em melhor desempenho na validação cruzada.

A validade do modelo também apresentou acréscimo substancial, passando de 0,342 para 0,512 (Figura 22), demonstrando melhor adequação do modelo aos dados experimentais e ausência de falta de ajuste significativa. Esse avanço é coerente com a eliminação de um termo de ordem superior não significativo, que poderia contribuir para distorções no ajuste. O erro residual

padronizado (RSD) também diminuiu levemente (de 2,065 para 2,020), indicando pequeno aumento na capacidade explicativa do modelo reduzido. A reprodutibilidade permaneceu inalterada (0,784), como esperado, uma vez que esse parâmetro depende exclusivamente das réplicas experimentais.

Figura 22 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo reduzido para a resposta conversão.

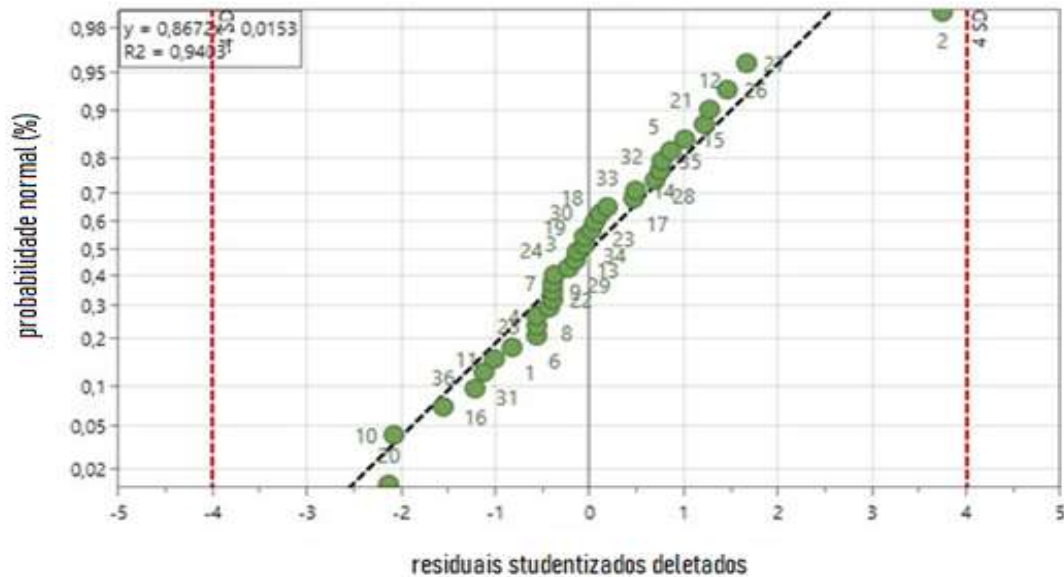


Fonte: A Autora (2026)

Em seguida, um gráfico de probabilidade normal dos resíduos foi utilizado para verificar se os erros do modelo apresentam distribuição aproximadamente normal. Neste gráfico, quando os pontos se alinham ao longo de uma linha diagonal, os resíduos podem ser considerados aleatórios e normalmente distribuídos, indicando boa adequação do modelo. Desvios sistemáticos em relação à linearidade sugerem problemas de modelagem, como ausência de termos adequados e relações não lineares não capturadas e padrões curvados podem indicar efeitos quadráticos não modelados. Além disso, pontos situados fora dos limites de confiança devem ser analisados como possíveis *outliers*.

A Figura 23 apresenta o gráfico de probabilidade normal dos resíduos do modelo reduzido. Observa-se que, de modo geral, os pontos seguem a tendência da linha diagonal, indicando que os resíduos apresentam comportamento aproximadamente normal e aleatório. No entanto, o experimento 2 se encontrou bastante afastado da linearidade esperada, aproximando-se do limite de exclusão, sugerindo comportamento atípico.

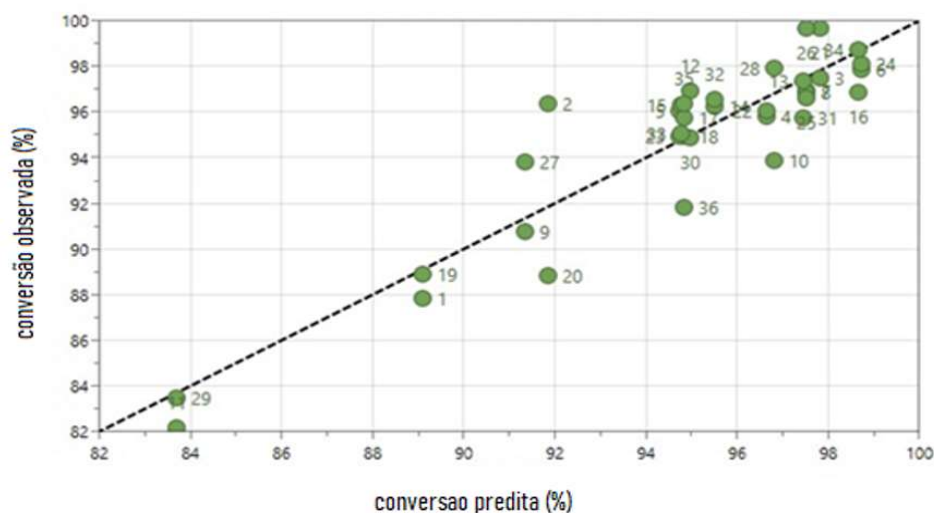
Figura 23 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo reduzido da conversão.



Fonte: A autora (2026)

O desvio do experimento 2 observado no gráfico de resíduos foi interpretado conjuntamente com o gráfico de conversão observada versus conversão predita (Figura 24), pois um resíduo elevado em termos probabilísticos nem sempre corresponde a influência significativa no ajuste global. A Figura 23 demonstra que o experimento 2 está bastante deslocado da reta da conversão observada versus predita, evidenciando discrepância entre o valor experimental e o valor calculado pelo modelo. Pelas razões apresentadas, a conversão obtida no experimento 2 foi excluída.

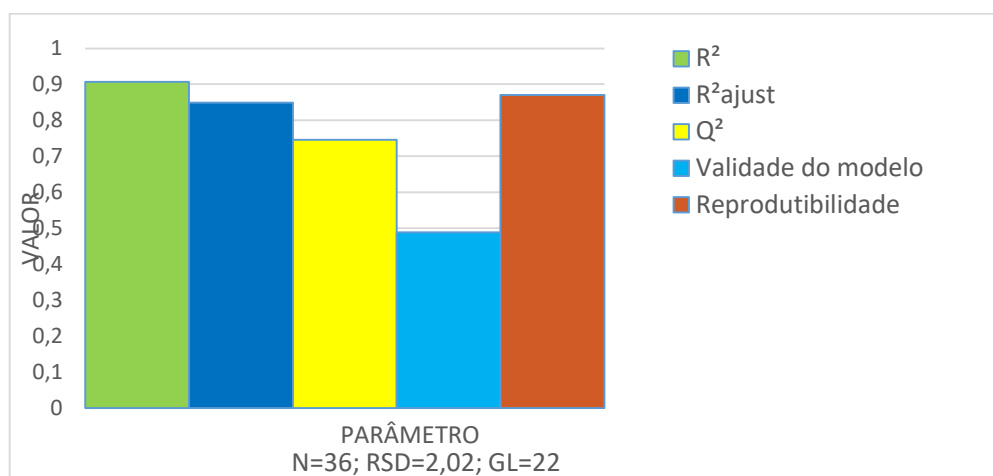
Figura 24 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo reduzido da conversão



Fonte: A autora (2026)

Assim, um novo modelo foi ajustado sem o experimento 2, resultando nos parâmetros estatísticos apresentados na Figura 25. Esse modelo mostrou melhor qualidade, com aumento de R^2 ajustado (0,849), ganho em capacidade preditiva ($Q^2 = 0,746$) e redução do erro residual (RSD = 1,602), além da manutenção da reprodutibilidade em nível elevado (0,870).

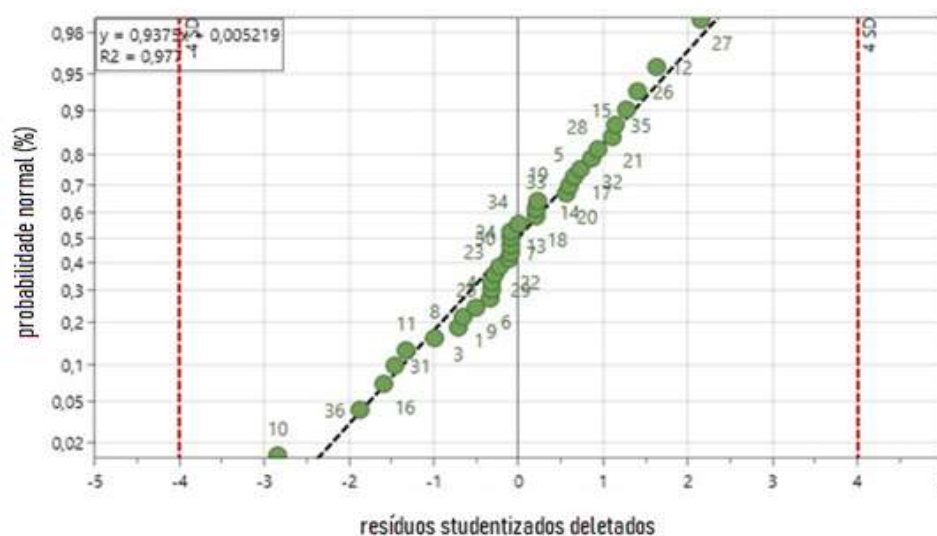
Figura 25 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo reduzido para a resposta conversão, com a exclusão do experimento 2.



Fonte: A autora (2026)

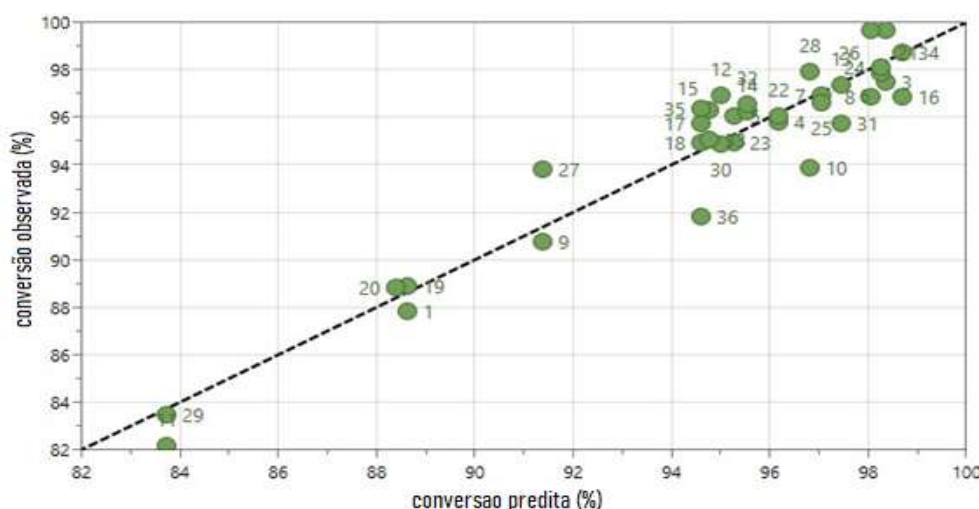
O gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 26) para este modelo revelou que o experimento 10 apresentou um afastamento sistemático da linha diagonal, com resíduo studentizado um pouco mais elevado que dos demais experimentos. O gráfico de conversão observada versus conversão predita (Figura 27) demonstrou que o experimento 10 apresenta discrepância relativamente alta entre o valor experimental e o valor calculado pelo modelo. Portanto, o experimento 10 também foi excluído.

Figura 26 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo reduzido da conversão, após exclusão do experimento 2.



Fonte: A autora (2026)

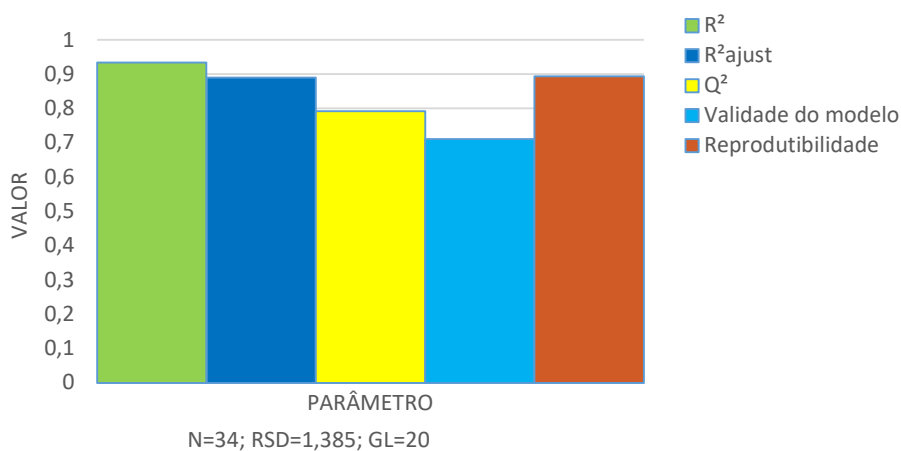
Figura 27 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo reduzido da conversão, após exclusão do experimento 2.



Fonte: A autora (2026)

A exclusão desse experimento gerou o modelo final proposto, cujos parâmetros estatísticos ($R^2 = 0,933$; R^2 ajustado = 0,890; $Q^2 = 0,792$; RSD = 1,385; validade do modelo = 0,712; reprodutibilidade = 0,895) indicam ajuste superior e capacidade preditiva aprimorada (Figura 28). A validade do modelo acima de 0,70 e a reprodutibilidade elevada ($>0,89$) reforçam a consistência dos dados experimentais e a adequação estatística do ajuste.

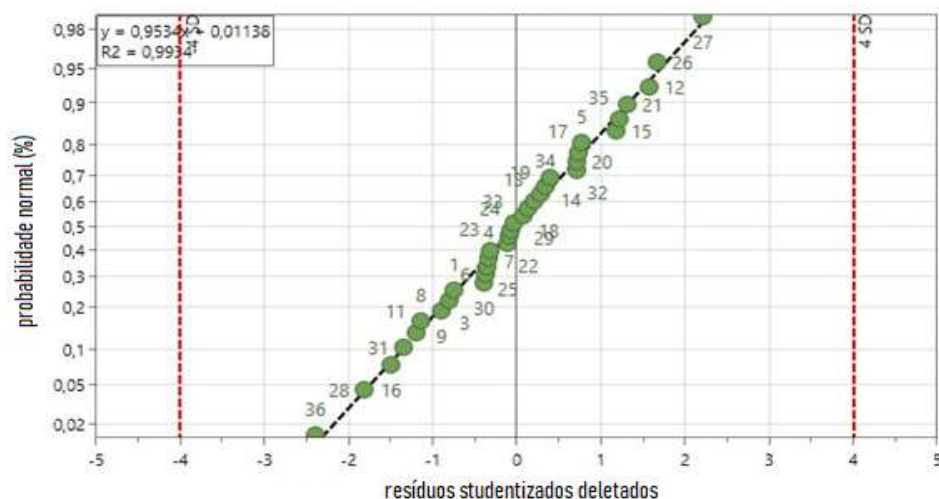
Figura 28 - Sumário dos parâmetros de ajuste e qualidade do modelo proposto para a resposta conversão.



Fonte: A autora (2026)

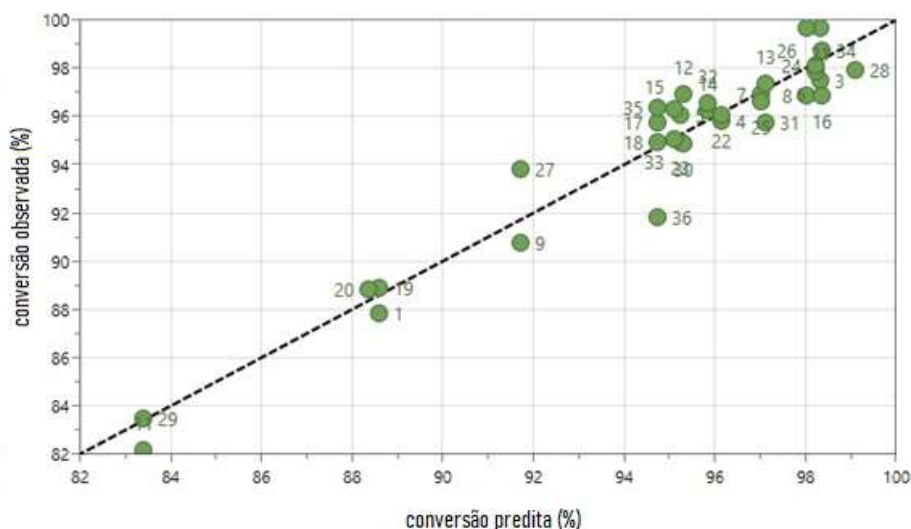
Os gráficos de probabilidade normal dos resíduos (Figura 29) e de conversão observada versus predita (Figura 30) referentes ao modelo proposto mostram distribuição residual próxima da normalidade, ausência de pontos fora dos intervalos de confiança e um bom alinhamento dos valores observados com os valores preditos, evidenciando coerência dos dados e ausência de efeitos atípicos. Além disso, os resíduos não apresentaram padrão curvado, o que indicaria a ausência de relações quadráticas não modeladas, sugerindo uma adequação linear do modelo dentro do espaço experimental investigado.

Figura 29 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para o modelo proposto da conversão



Fonte: A autora (2026)

Figura 30 - Gráfico de conversão observada versus conversão predita para o modelo proposto da conversão



Fonte: A autora (2026)

Dessa forma, o modelo proposto, construído sem a interação tripla A×B×C e sem os experimentos 2 e 10, apresentou parâmetros estatísticos mais consistente que os demais, com maior capacidade preditiva, sendo utilizado para a interpretação dos efeitos e interações, para as previsões do modelo e para os estudos de otimização e superfícies de resposta.

5.6 ANOVA do modelo proposto

A Tabela 6 apresenta a ANOVA para o modelo proposto da conversão. O termo de regressão foi significativo (p -valor < 0,001), indicando que os fatores e interações incluídos explicam grande parte da variação observada na resposta. A soma de quadrados da regressão (SQ = 538,631) representa a maior parte da variabilidade total (SQ = 576,970), o que está de acordo com os elevados valores de R^2 e R^2 ajustado obtidos anteriormente.

Tabela 6 - Análise de variância (ANOVA) do modelo proposto

Termo	GL	SQ	MQ	F	p-valor
Constante	1	305.574	305.574		
Total	33	576,970	17,484		
Regressão	13	538,631	41,433	21,614	0,000
Resíduo	20	38,339	1,917		
Falta de ajuste	3	7,018	2,339	1,270	0,316
Erro puro	17	31,321	1,842		
Curvatura	1	$4,98 \times 10^{-6}$	$4,98 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-6}$	0,999

Fonte: A autora (2026)

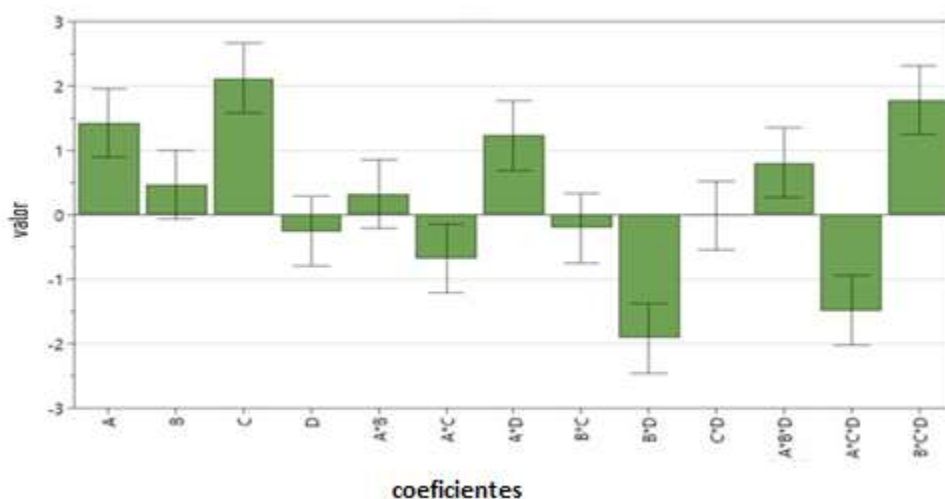
O erro residual apresentou variância relativamente baixa (MQ = 1,917), refletindo boa precisão experimental (Tabela 6). A comparação entre o erro residual e o erro puro (MQ = 1,842) indicou que a maior parte da variabilidade não explicada pelo modelo corresponde à variabilidade inerente dos experimentos. A falta de ajuste do modelo não foi significativa (p -valor = 0,316), indicando que o modelo não apresenta incongruências detectáveis em relação aos dados experimentais e que a diferença entre o ajuste do modelo e a variabilidade dos experimentos replicados é compatível com o erro puro. Assim, o modelo proposto pode ser considerado adequado dentro do espaço experimental estudado.

O p -valor obtido no teste de curvatura foi $\approx 1,0$ (Tabela 6), demonstrando que não há evidência de comportamento não linear dentro da região experimental estudada, validando o uso do modelo linear para descrever a conversão nas condições avaliadas.

A Figura 31 apresenta os coeficientes estimados associados aos efeitos principais e às interações do modelo proposto, com seus respectivos intervalos de confiança (ao nível de confiança de 95%). Os valores numéricos dos

coeficientes, erros-padrão, *p*-valores e intervalos de confiança encontram-se na Tabela 7.

Figura 31 - Coeficientes do modelo proposto associados aos efeitos principais e interações, com intervalos de confiança de 95%. A=razão molar metanol:óleo; B=concentração do catalisador; C=tempo de reação; D=concentração do aditivo.



Fonte: A autora (2026)

Tabela 7 - Coeficientes estimados, erros-padrão, valores de p e intervalos de confiança dos efeitos principais e interações para a resposta conversão

Termo	Coeficientes estimados	Erro padrão	p-valor	Intervalo de confiança ($\pm$)
Constante	94,743	0,242	0,000	0,504
Razão molar metanol:óleo (A)	1,430	0,258	0,000	0,538
Concentração de catalisador (B)	0,467	0,258	0,085	0,538
Tempo de reação (C)	2,122	0,258	0,000	0,538
Concentração de aditivo (D)	-0,256	0,258	0,333	0,538
A×B	0,323	0,258	0,225	0,538
A×C	-0,684	0,258	0,015	0,538
A×D	1,235	0,258	0,000	0,538
B×C	-0,209	0,258	0,428	0,538
B×D	-1,918	0,258	0,000	0,538
C×D	-0,011	0,258	0,968	0,538
A×B×D	0,811	0,258	0,005	0,538
A×C×D	-1,487	0,258	0,000	0,538
B×C×D	1,783	0,258	0,000	0,538

Fonte: A autora (2026)

Entre os coeficientes dos efeitos principais, foram observados valores positivos para A (razão molar metanol:óleo), B (concentração de catalisador) e C (tempo de reação), indicando que o aumento desses fatores, dentro da faixa estudada, contribui para o aumento da conversão. Os fatores A e C possuem efeitos mais pronunciados (Figura 30) e apresentam significância estatística conforme indicado pela Tabela 7 ($p < 0,001$). O fator D (concentração de aditivo) apresentou efeito de pequena magnitude e intervalo de confiança que cruza a nulidade, o que é consistente com seu p -valor não significativo ($p = 0,333$) na Tabela 7.

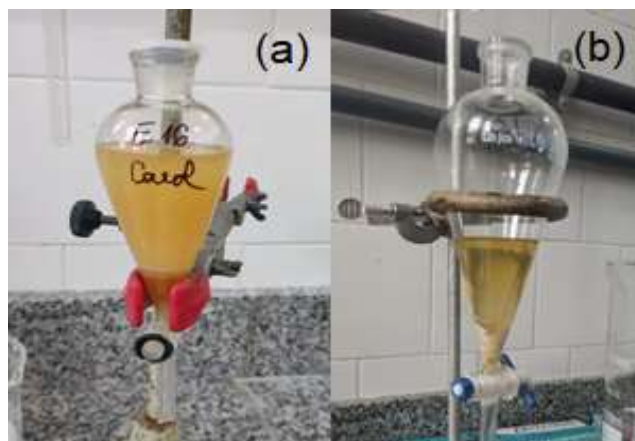
Quanto às interações de segunda ordem, as interações A×C, A×D e B×D apresentaram magnitude relevante, enquanto A×B, B×C e C×D apresentaram efeitos próximos de zero. A Tabela 7 confirma a significância estatística de A×C

($p = 0,015$), $A \times D$ ($p < 0,001$) e $B \times D$ ($p < 0,001$), em consonância com os intervalos de confiança da Figura 21, que não cruzam zero para esses termos. Já as interações $A \times B$, $A \times C$ e $B \times C$ têm intervalo de confiança abrangendo a nulidade e p -valores superiores a 0,05, refletindo baixa contribuição ao modelo.

A interação da razão molar metanol:óleo com o tempo ($A \times C$) apresentou coeficiente negativo (Figura 21), o que indica que o efeito do tempo é menos pronunciado quando a razão molar metanol:óleo está no nível alto. Isso sugere que, em condições de excesso de metanol, parte do ganho cinético já foi alcançado, de modo que o prolongamento do tempo não produz acréscimos proporcionais de conversão, reduzindo o efeito combinado dos dois fatores.

A interação da razão molar metanol:óleo com a concentração do aditivo ($A \times D$) apresentou coeficiente positivo (Figura 21), indicando que o efeito da razão metanol:óleo é ampliado quando o aditivo está no nível alto. Esse comportamento pode ser associado ao papel dos aditivos salinos em sistemas com altas quantidades de metanol. Em tais condições, o aditivo pode favorecer a formação de fases mais homogêneas, melhorar a transferência de massa e reduzir limitações difusionais. Isso pode ser evidenciado durante a realização dos experimentos. Nos experimentos em que se empregou aditivos em maiores concentrações foi observado a formação de uma fase líquida mais homogênea e límpida em relação aos experimentos com baixa concentração de aditivo (Figura 32). Como resultado, o excesso de metanol torna-se mais efetivo na promoção da reação quando o aditivo está presente em maior concentração, produzindo um efeito combinado superior ao esperado pelos efeitos individuais dos fatores.

Figura 32 - Etapa de separação de fases após a síntese do biodiesel no experimento 16, com baixa concentração de aditivo (a) e com alta concentração de aditivo (b).



Fonte: A autora (2026)

A interação B×D apresentou coeficiente negativo (Figura 21), indicando que o aumento simultâneo da concentração de catalisador (B) e do aditivo (D) reduz a conversão em relação ao que seria esperado pelos efeitos individuais desses fatores. Esse comportamento é coerente com a possibilidade de que o aditivo, em determinadas condições, interfira na ação catalítica. Em presença de maior quantidade de sal, podem ocorrer efeitos como mudanças na disponibilidade do catalisador na interface, formação de agregados ou competição por sítios ativos.

Todas as interações de terceira ordem do modelo proposto ($A \times B \times D$, $A \times C \times D$ e $B \times C \times D$) foram significativas, com p -valores inferiores a 0,01 (Tabela 7). Esses resultados indicam que o comportamento da conversão depende de combinações simultâneas de três fatores, especialmente quando o aditivo está envolvido, sugerindo mecanismos interdependentes na eficiência catalítica.

Com base nos coeficientes estimados para os efeitos principais e interações significativas (Tabela 7), o modelo proposto para a resposta conversão ($\hat{Y}$), em variáveis codificadas, foi dado pela Equação 5:

$$\hat{Y} = 94,743 + 1,430A + 0,467B + 2,122C - 0,256D + 0,323AB - 0,684AC + 1,235AD - 0,209BC - 1,918BD - 0,011CD + 0,811ABD - 1,487ACD + 1,783BCD$$

(Equação 5)

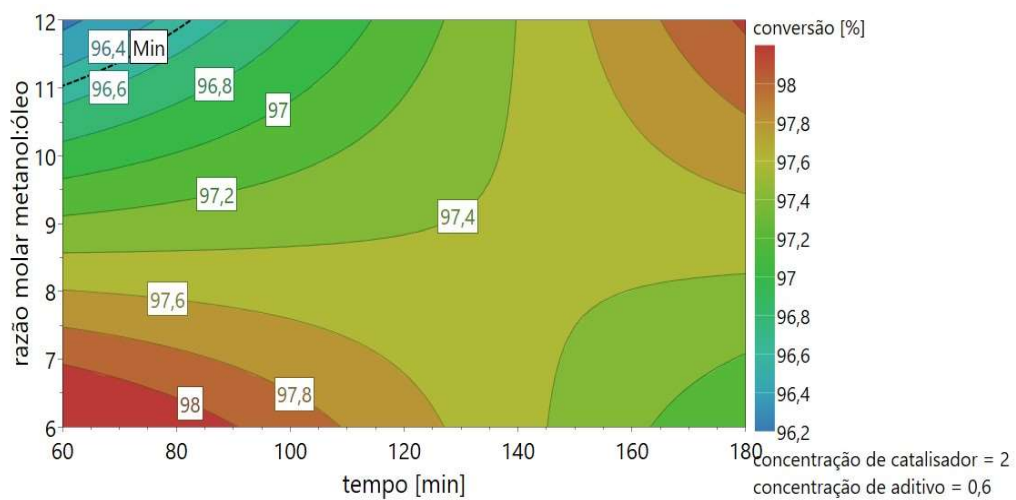
5.7 Análise dos gráficos de contorno

Gráficos de contorno foram gerados com o objetivo de visualizar como os fatores investigados influenciaram na conversão, bem como para identificar as combinações de variáveis capazes de atender ao limite mínimo de 96,5% de ésteres metílicos estabelecido pela ANP (LÔBO & FERREIRA, 2009). Em todos os gráficos gerados, a linha pontilhada representa esse patamar regulatório. As superfícies foram construídas variando-se a razão molar metanol:óleo e o tempo de reação, mantendo fixas as concentrações de catalisador e de aditivo, uma vez que as duas primeiras variáveis foram consideradas estatisticamente significativas (Figura 21). A partir deste ponto, as análises e discussões serão conduzidas considerando variáveis reais (não codificadas), de modo a facilitar a interpretação dos resultados e sua aplicação.

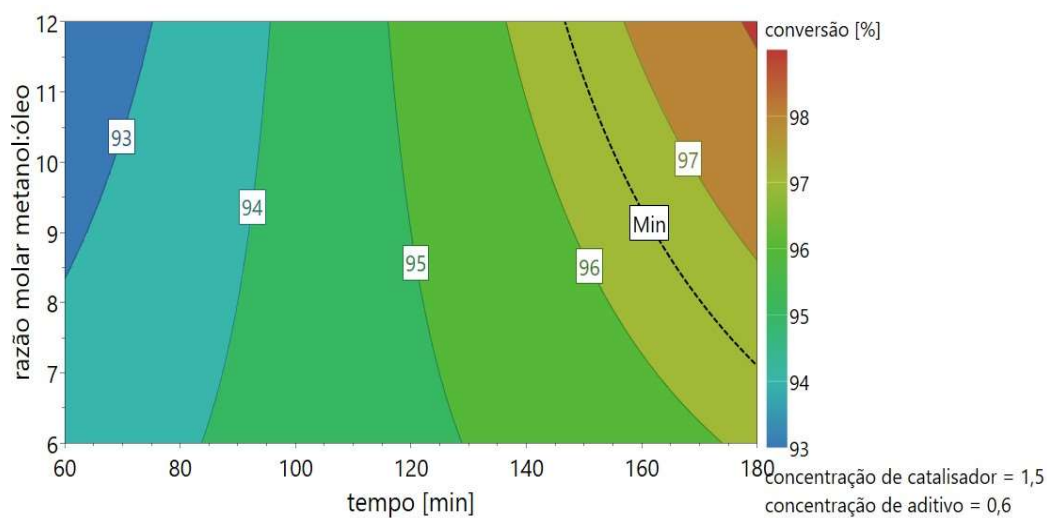
Para a concentração de aditivo de 0,6% m/m (Figura 33), observa-se que o uso de 2% m/m de catalisador (Figura 33a) proporciona a região mais ampla de conversões acima de 96,5%, incluindo o menor tempo avaliado (60 min) e razões molares baixas (6:1). Com 1,5% m/m de catalisador (Figura 33b), a área de conformidade torna-se mais restrita, exigindo tempos mais longos ou maiores razões molares para atingir o limite regulatório. Na menor concentração avaliada (1,0% m/m), apenas combinações mais severas (tempos próximos de 160 min e razões acima de 8,5:1) alcançam valores superiores a 96,5%, enquanto condições moderadas resultam em conversões claramente insuficientes (Figura 33c). De modo geral, as superfícies mostram que concentrações mais elevadas de catalisador ampliam a janela operacional e reduzem o risco de não conformidade, enquanto concentrações mais baixas demandam condições reacionais mais drásticas para atender ao requisito mínimo de conversão.

Figura 33 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,6 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0 % m/m.

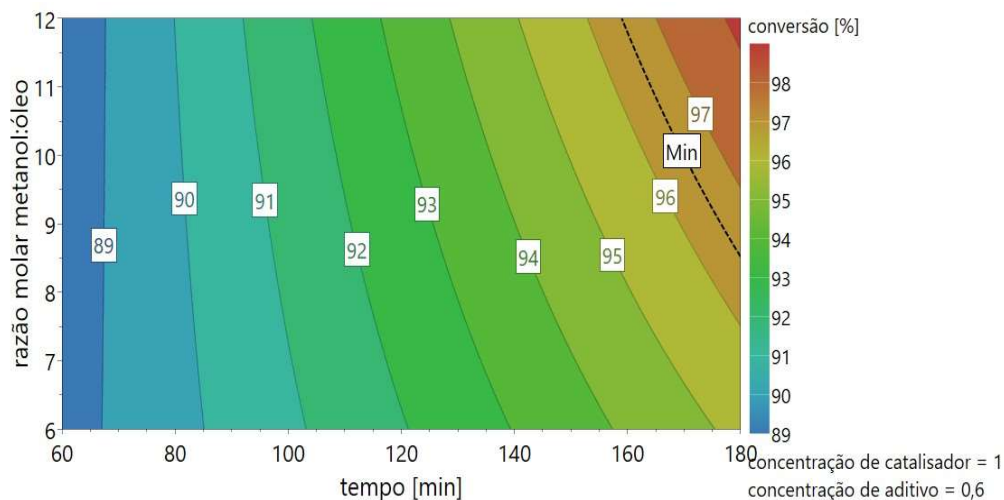
(a)



(b)



(c)



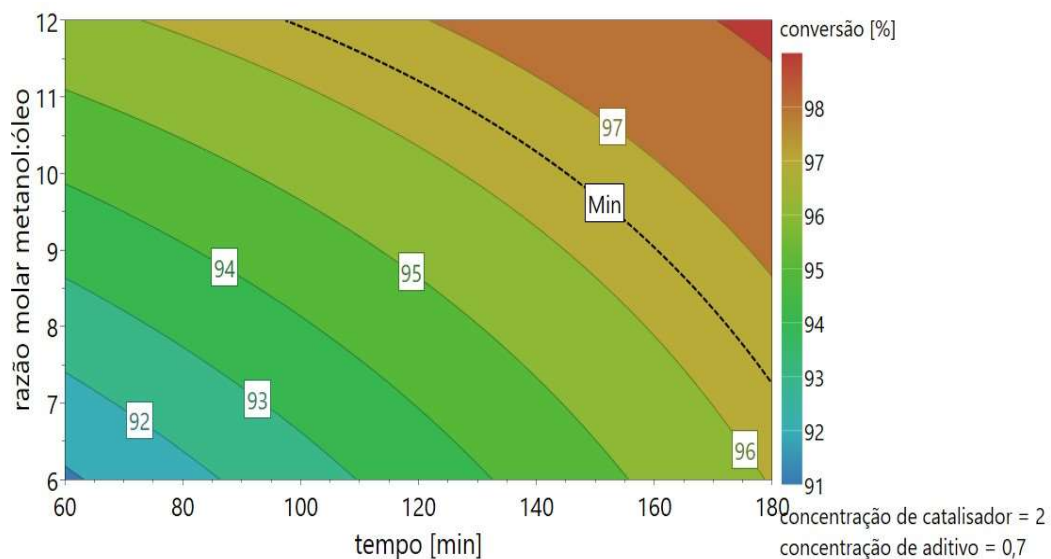
Fonte: A autora (2026)

A Figura 34 apresenta os gráficos de contorno para concentração de aditivo de 0,7% m/m. De modo geral, observa-se que a região de conversões acima de 96,5% diminui à medida que a concentração de catalisador é reduzida, mantendo a tendência já verificada para 0,6% m/m de aditivo. Entretanto, mesmo com 2% m/m de catalisador (Figura 34a), a área de conformidade é menos extensa do que a obtida com 0,6% m/m (Figura 33a), indicando que o aumento do aditivo não favoreceu a conversão.

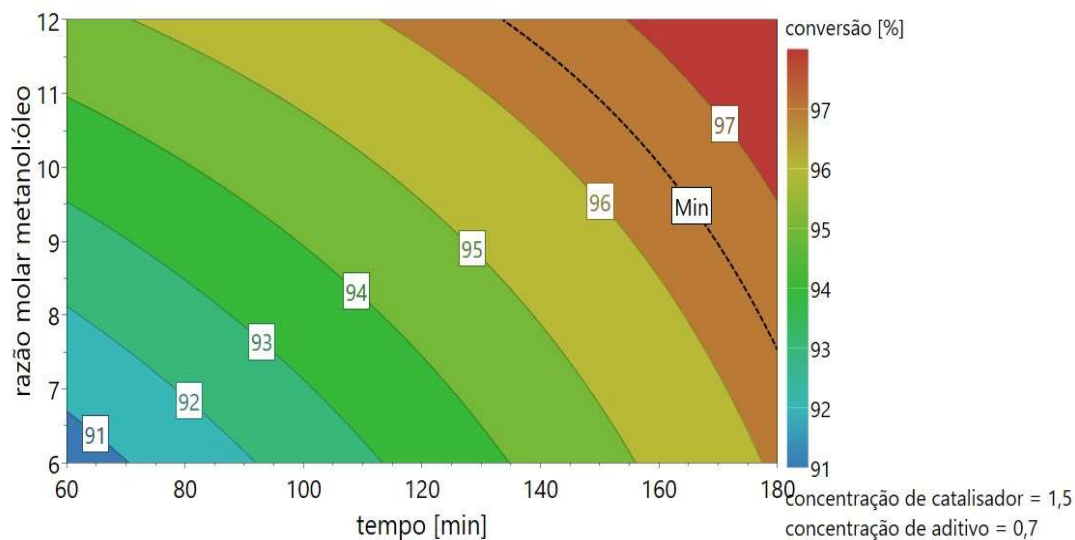
Essa observação está alinhada com o modelo proposto, que apresenta coeficiente negativo para a interação catalisador $\times$ aditivo (Figura 31), sugerindo que concentrações mais altas de aditivo podem atenuar o efeito catalítico. Assim, para 2% m/m de catalisador (Figura 34a) as conversões satisfatórias exigem tempos e razões molares mais elevados. Para 1,5% m/m (Figura 34b), a região útil torna-se ainda mais restrita, deslocando-se para condições mais severas. Com 1% m/m (Figura 34c), praticamente não se observam conversões acima de 96,5%, exceto em uma faixa muito limitada de altas razões molares e longos tempos.

Figura 34 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,7 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0 % m/m.

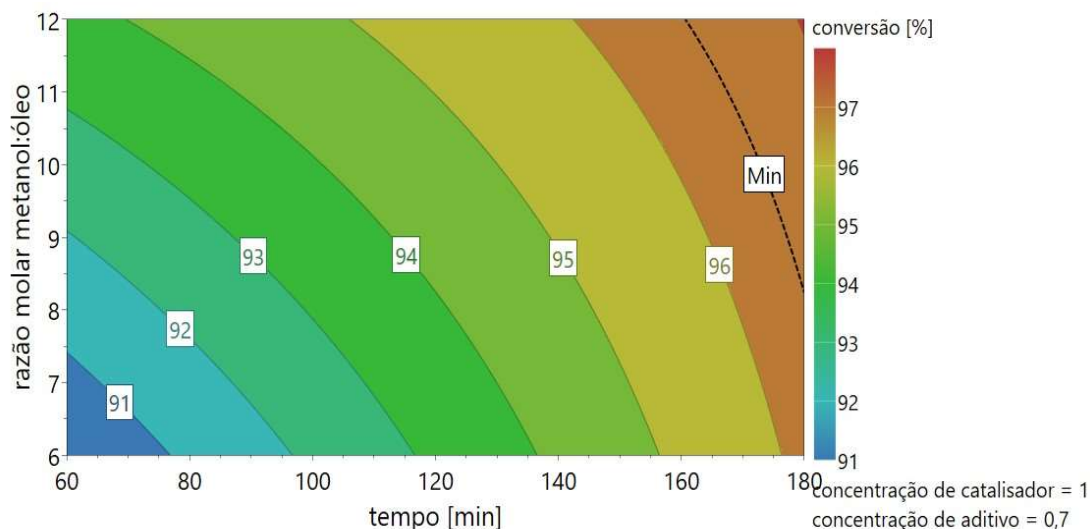
(a)



(b)



(c)

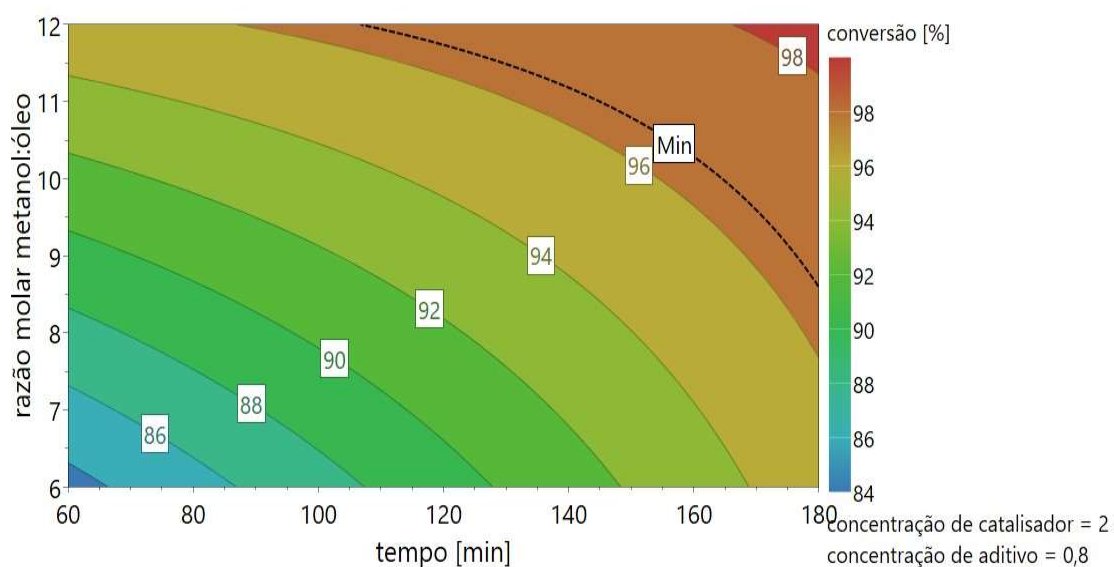


Fonte: A autora (2026)

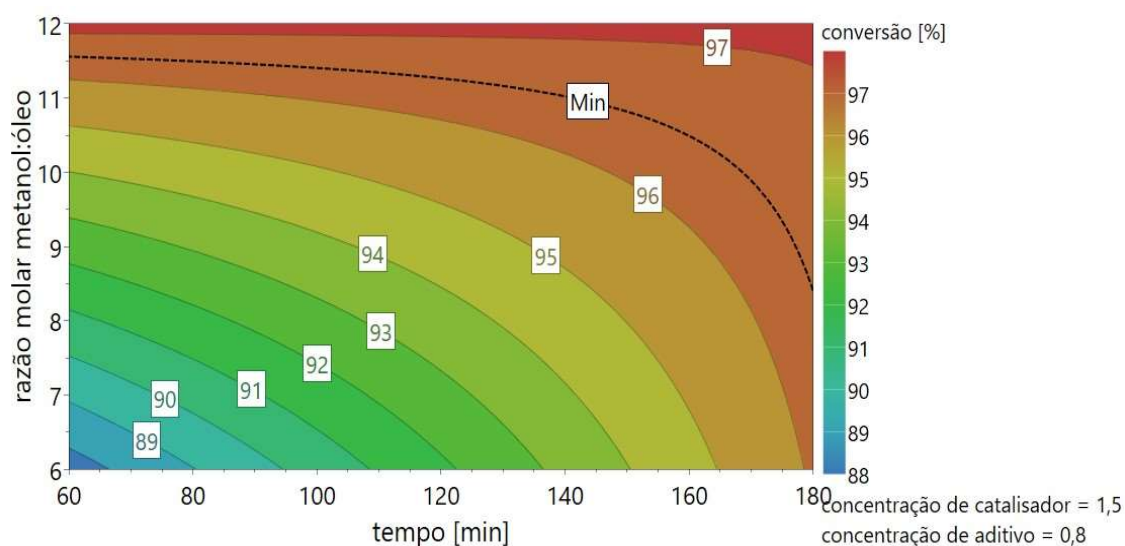
A Figura 35 mostra o comportamento da conversão para 0,8% m/m de aditivo, revelando um padrão distinto dos casos anteriores. Com 2% m/m de catalisador (Figura 35a), conversões acima de 96,5% são obtidas apenas sob condições severas, combinando altos tempos e altas razões molares metanol:óleo, indicando que o aumento do aditivo restringe a eficiência mesmo quando há abundância de catalisador. Ao reduzir o catalisador para 1,5% m/m (Figura 35b), surge uma faixa de conversão adequada em tempos menores (até 60 min), desde que a razão molar metanol:óleo seja elevada, próximo de 12:1. Com 1% m/m de catalisador (Figura 35c), a região de conformidade torna-se novamente mais flexível, permitindo atingir o limite aceitável com razões molares intermediárias ($\approx 10:1$) ou baixas (em torno de 6:1), desde que, para o último caso, estas estejam associadas a tempos prolongados de reação.

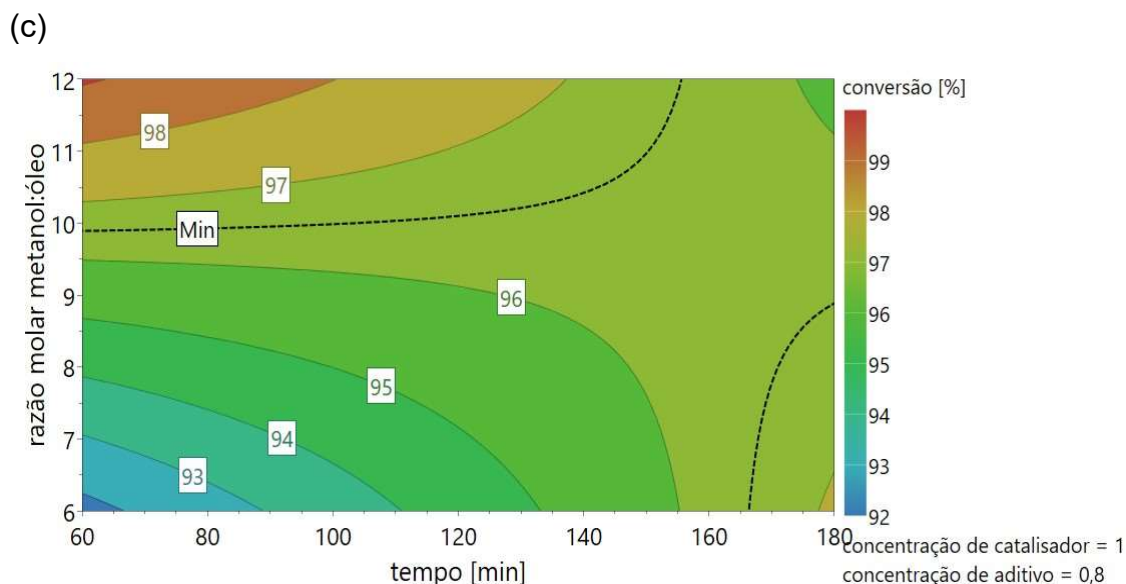
Figura 35 - Gráficos de contorno representando a conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtidos para a concentração de aditivo de 0,8 % m/m e concentração de catalisador de (a) 2,0, (b) 1,5 e (c) 1,0% m/m.

(a)



(b)





Fonte: A autora (2026)

Em conjunto, os gráficos de contorno (Figuras 33, 34 e 35) evidenciam que a conversão é determinada pelo efeito combinado das variáveis investigadas dentro do espaço experimental avaliado, sendo a condição com 0,6% m/m de aditivo a que oferece a janela operacional mais ampla e robusta para um biodiesel dentro da faixa de conformidade (teor de FAME >96,5%) (Figura 33a). Vale destacar que, embora os efeitos principais da concentração de catalisador e do aditivo não tenham sido estatisticamente significativos, a interação entre esses fatores mostrou-se significativa e de sinal negativo (Figura 31 e Tabela 7), o que explica a progressiva restrição da região de conformidade observada com o aumento do teor de aditivo, especialmente no nível mais alto de catalisador (2% m/m), e reforça que o comportamento do sistema não pode ser interpretado a partir de efeitos isolados, mas das interações entre as variáveis.

5.8 Otimização das condições reacionais e análise das superfícies de resposta

A otimização simultânea das condições reacionais foi realizada com o objetivo de maximizar a conversão, considerando os limites de qualidade estabelecidos para o biodiesel. Foram estabelecidos como limite mínimo 96,5%

de conversão — correspondente ao teor mínimo de ésteres metílicos exigido pela ANP — e como alvo 100% de conversão, valor máximo fisicamente possível para a reação. A Tabela 8 resume os resultados obtidos na otimização das condições reacionais.

Tabela 8 - Otimização das condições reacionais para maximização da conversão e resultados.

Categoria	Parâmetro	Unidade	Definição / Intervalo / Valor
Configuração da otimização	Resposta	—	Conversão (%)
	Condição	—	Required
	Objetivo	—	Maximize
	Limite mínimo	%	96,5
	Alvo	%	100
	Intervalo predito pelo modelo	%	83,38 – 99,10
Fatores (intervalos avaliados)	Razão molar metanol:óleo	—	6:1 – 12:1
	Concentração de catalisador	% m/m	1,0 – 2,0
	Tempo de reação	min	60 – 180
	Concentração de aditivo	% m/m	0,6 – 0,8
Resultados	Conversão predita	%	99,10
	Probabilidade de falha	%	8,6
	Razão molar metanol:óleo	—	12:1
	Concentração de catalisador	% m/m	1,0
	Tempo de reação	min	60,0
	Concentração de aditivo	% m/m	0,8

Fonte: A autora (2026)

De acordo com o modelo proposto (Equação 5), os valores de conversão preditos dentro do espaço experimental variaram entre 83,38% e 99,10%

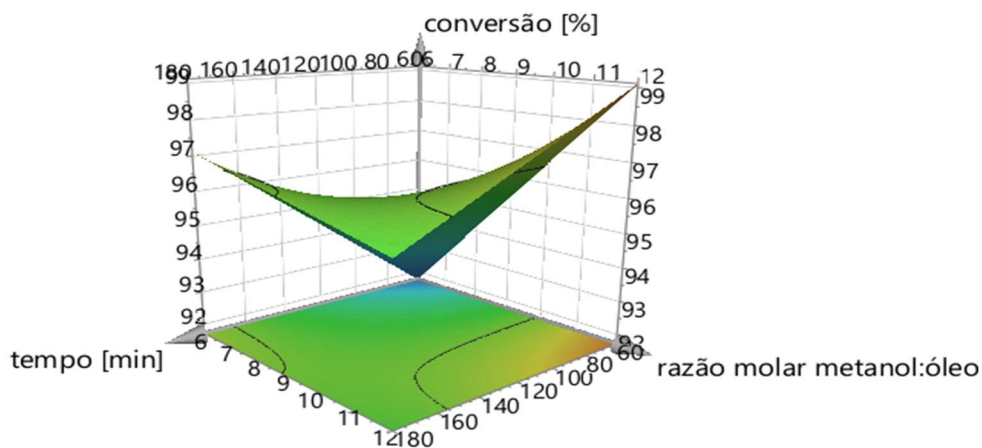
(Tabela 8), indicando que apenas uma fração das combinações avaliadas atende simultaneamente ao critério regulatório e ao objetivo de maximização.

O ponto ótimo global identificado apresentou conversão predita de 99,10%, com probabilidade de falha de 8,6%, associada a uma razão molar metanol:óleo de 12:1, concentração de catalisador de 1,0% m/m, tempo de reação de 60 min e concentração de aditivo de 0,8% m/m (Tabela 8). Esses resultados indicam que, dentro do domínio avaliado, a maximização da conversão ocorre sob condições que combinam maior quantidade de metanol e menor tempo de reação, mesmo com menor quantidade de catalisador.

A otimização apontou que a menor concentração de catalisador (1,0% m/m) pode ser compensada por maior razão molar metanol:óleo e maior concentração de aditivo (0,8% m/m) (Tabela 8). Esse comportamento está em concordância com as superfícies de resposta apresentadas na Figura 34. Embora o aumento da razão molar implique maior consumo de reagente, a redução simultânea do tempo de reação e da carga catalítica, apontados na otimização, pode representar uma alternativa atrativa do ponto de vista econômico e operacional, a depender da estratégia de recuperação do álcool.

A superfície de resposta (Figura 36) evidencia o comportamento da conversão em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação para a condição de 1,0% m/m de catalisador e 0,8% m/m de aditivo, correspondente à região associada ao ótimo global previsto pelo modelo. Observa-se que as maiores conversões são alcançadas em altas razões molares metanol:óleo, mesmo em tempos curtos de reação, indicando que o aumento do excesso de metanol desempenha papel central na maximização da conversão nessas condições.

Figura 36 - Superfície de resposta da conversão (%) em função da razão molar metanol:óleo e do tempo de reação, obtida para concentração de catalisador de 1,0% m/m e concentração de aditivo de 0,8% m/m, correspondente às condições do ótimo global.



Fonte: A autora (2026)

Adicionalmente, foi realizada uma previsão da conversão em uma faixa operacional mais branda, caracterizada por menores tempos de reação (60–80 min) e razões molares metanol:óleo (6:1–8:1) (Tabela 9), com o objetivo de avaliar o potencial de economia de metanol e de energia, mantendo a conversão dentro da faixa de conformidade no que diz respeito ao teor de ésteres metílicos.

Tabela 9 - Otimização e previsão da conversão (%) em função das condições reacionais, para menores razão molar metanol:óleo e tempo de reação.

Categoria	Parâmetro	Unidade	Definição / Intervalo / Valor
Configuração da otimização	Resposta	–	Conversão (%)
	Condição	–	Required
	Objetivo	–	Maximize
	Limite mínimo	%	96,5
	Alvo	%	100
	Intervalo predito pelo modelo	%	83,38 – 99,10
	Razão molar metanol:óleo	–	6:1 – 8:1
Fatores (intervalos avaliados)	Concentração de catalisador	% m/m	1,0 – 2,0
	Tempo de reação	min	60 – 80
	Concentração de aditivo	% m/m	0,6 – 0,8
Resultados	Conversão predita	%	98,34
	Probabilidade de falha	%	14
	Razão molar metanol:óleo	–	6:1
	Concentração de catalisador	% m/m	2,0
	Tempo de reação	min	60,0
	Concentração de aditivo	% m/m	0,6

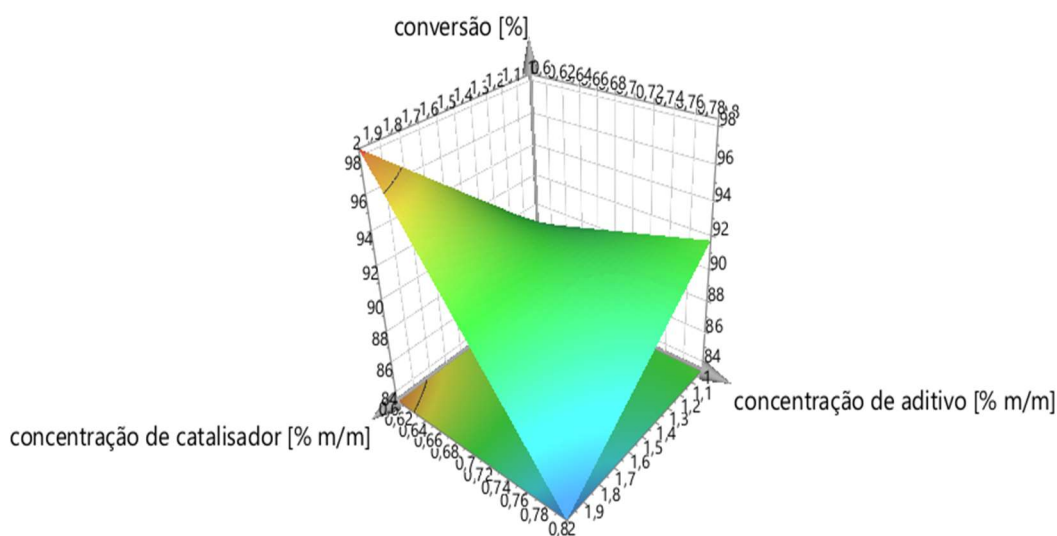
Fonte: A autora (2026)

O modelo proposto previu conversão de 98,34% para a combinação de razão molar metanol:óleo de 6:1, concentração de catalisador de 2,0% m/m, tempo de reação de 60 min e concentração de aditivo de 0,6% m/m, valor ainda significativamente superior ao limite mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP

(BRASIL, 2023). No entanto, essa condição apresentou probabilidade de falha mais elevada (14%), indicando maior sensibilidade às variações experimentais na região selecionada.

A superfície de resposta (Figura 37) apresentada ilustra o comportamento da conversão em função das concentrações de catalisador e de aditivo, mantendo-se fixos a razão molar metanol:óleo em 6:1 e o tempo de reação em 60 min, condições otimizadas com o objetivo de reduzir o consumo de metanol e o tempo de reação (Tabela 9). Observa-se que, nessas condições mais brandas, a conversão passa a depender fortemente da combinação entre catalisador e aditivo, evidenciando uma região de máximo associada a maiores concentrações de catalisador e menores teores de aditivo.

Figura 37 - Superfície de resposta da conversão (%) em função das concentrações de catalisador e de aditivo, obtida para razão molar metanol:óleo de 6:1 e tempo de reação de 60 min, correspondente à região de previsão sob condições reacionais mais brandas.



Fonte: A autora (2026)

O formato da superfície (Figura 37), com inclinação pronunciada ao longo desses eixos, especialmente no nível mais alto de catalisador, indica elevada sensibilidade do sistema a pequenas variações nessas variáveis, o que está de acordo com a maior probabilidade de falha prevista para essa região (14%). Ainda assim, a presença de regiões com conversões próximas ou superiores ao

limite mínimo confirma que é possível operar com baixo tempo e baixa razão molar metanol:óleo, desde que o ajuste entre catalisador e aditivo seja cuidadosamente controlado.

De modo geral, os resultados da otimização global e nas condições envolvendo menores razões molares metanol:óleo e tempos de reação sugerem que é possível alcançar conversões que atendem com ampla margem ao limite mínimo de 96,5% estabelecido pela ANP.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que a aplicação da dolomita termicamente tratada como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel metílico, potencializada pela adição de sais de metais alcalinos aumenta a conversão de triglicerídeos, em destaque a utilização do acetato de potássio como aditivo.

O planejamento fatorial permitiu identificar que a razão molar metanol:óleo e o tempo de reação são os fatores que se destacam, com efeitos positivos mais pronunciados na conversão. O modelo previu a conversão máxima de 99,10% e probabilidade de falha de 8,6%, nos parâmetros reacionais razão molar metanol:óleo de 12:1, concentração de catalisador de 1,0% m/m, tempo de reação de 60 min e concentração de aditivo de 0,8% m/m.

Na busca por condições ótimas, visando menor consumo de metanol e menor tempo de reação, foi predita uma conversão de 98,4% empregando como condições reacionais razão molar metanol:óleo de 6:1, concentração de catalisador de 2,0% m/m, tempo de reação de 60 min e concentração de aditivo de 0,6% m/m, indicando uma produção dentro das especificações da ANP no que diz respeito ao teor de ésteres metílicos.

7 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. F. A.; SALEH, S. S.; MOHAMMAD, N. F.; IDRIS, M. S.; SALIU, H. R. Effect of Thermal Treatment on Natural Dolomite. **Journal of Physics: Conference Series**, v.2080, 2021.

AJALA, E. O.; AJALA, M. A.; ODETOYE, T. E.; OKUNLOLA, A. T. Synthesis of solid catalyst from dolomite for biodiesel production using palm kernel oil in an optimization process by definitive screening design. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.36, n.02, p.979-994, 2019.

ALEIXO, F. C.; FARIA, D. N.; FERNÁNDEZ, J. V.; SANTORO, M. C.; CIPRIANO, D. F.; SCHETTINO Jr. M. A.; SILVEIRA, L. L. L.; FREITAS, J. C. C. Estudo de Catalisadores Heterogêneos Sintetizados a Partir de Resíduos de Rochas Ornamentais Aplicados Para Obtenção de Biodiesel. **Rev. Virtual Química**, v.17 (2), p.131-145, 2025.

ALJAAFARI, A.; FATTAH I. M. R.; JAHIRUL, M. I.; GU, Y.; MAHLIA, T. M. I.; ISLAM, A.; ISLAM, M. S. Biodiesel emissions: a state-of-the-art review on health and environmental impacts. **Energies**, 15(18), p6854, 2022.

ALSULTAN, A. G.; ASIKIN-MIJAN, N.; IBRAHIM, Z.; YUNUS, R. RAZALI; S. Z. MANSIR, N.; ISLAM, A.; SEENIVASAGAM, S.; TAUFIQ-YAP, Y. S. A short review on catalyst, feedstock, modernized process, current state and challenges on biodiesel production. **Catalysts**, v.11, p1261, 2021.

ANGELICI, C.; VELTHOEN, M. E. Z.; WECKHUYSEN, B. M.; BRUIJNINCX, P. C. A. influence of acid-base properties on the Lebedev ethanol-to-butadiene process catalyzed by SiO₂-MgO materials. **Catal. Sci. Technol.**, n.5, p.2869, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard specification for determination of free and total glycerol, mono-, di-, tri-glycerides in FAME with AC biodiesel all in one solution**. [S. l.]: ASTM, 2012. Disponível em: https://www.mtb.es/files/pproducts/ac_astmd6584_glycerol_biodiesel.pdf. Acesso em: 12 outubro 2025.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, n.1, p.14, 2012.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A Review on Recent Advancement in Catalytic Materials for Biodiesel Production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.50, p96-718, 2015.

BONFIM, Ghessica Aparecida. **Avaliação da incorporação de dolomitas saturadas com solução sintética de fosfato em hidrogéis para possível aplicação como condicionante de solo**. Trabalho de conclusão de curso

(graduação em Engenharia Química). Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Foz do Iguaçu, 2022.

BORGES, K. A.; PORTELA, F. M.; SANTOS, D. Q.; NETO, W. B.; FABRIS, J. D.; HERNÁNDEZ-TERRONE, M. G. Performance das variáveis operacionais na transesterificação etílica do óleo de soja. **Eclética Química**, vol. 40, 126-132, 2015.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. [Brasília]: **ANP**, mai/2026. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-e-mapa-dinamicos-de-produtores-de-combustiveis-e-derivados/painel-dinamico-de-produtores-de-biodiesel>. Acesso em: 24 maio 2026.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. [Brasília]: **ANP**, abril/2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>. Acesso em: 10 outubro 2025.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 92, p. 89, 16 maio 2011. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/atos-normativos-sistema>. Acesso em: 10 out. 2025.

BRAUN, J. V.; SANTOS, V. O. B.; FONTOURA, L. A. M.; PEREIRA, E., NAPP, A.; SEFERIN, M.; LIMA, J.; LIGABUE, R.; VAINSTEIN, M. H. GC-FID methodology validation for the fatty esters content determination in biodiesel with hexadecyl acetate as the internal standard. **Química Nova**, n.40 (9), 2017.

BRUKER AXS. **DIFFRAC.EVA**: versão 6.1 (64 bit). Karlsruhe: Bruker AXS GmbH, 2023. *Software*.

CAMPOS, D.A.R. **Síntese do biodiesel: estudo da influência de sais de metais alcalinos na cinética da metanólise em meio básico**. Dissertação (mestrado em química). Programa de Pós-Graduação em Química (área: química analítica) – Instituto de Química, Seropédica, 2017.

CAMPOS, D. A. R.; SOUSA, E. B.; MENDONÇA, A. D. M.; LOPES, C. C. BAUERFELDT; G. F., TUBINO, M.; ROCHA Jr., J. G. Influence of Sodium Acetate and Potassium Acetate on Alkaline Methanolysis for Biodiesel Synthesis. **ACS Omega**, v.10, issn 43932–43939, 2025.

CARVALHO, M. S.; MENDONÇA, M. A.; PINHO, D. M. M.; RESCK, I. S.; SUAREZ, P. A. Z. Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.23, n.4, p763-769, 2012.

CAVALCANTE, E. D. N. Produção de biodiesel de babaçu utilizando dolomita natural e modificadas como catalisador. **Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia de Petróleo)**. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

CHANGMAI, B.; VANLALVENI, C.; INGLE, A. P.; BHAGAT, R.; ROKHUM, S. L. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. **RSC Advances**, v.10, 41625, 2020.

CHUA, S. Y.; A/P PERIASAMY, L.; GOH, C. M. H.; TAN, Y. H.; MUJAWAR, M. N.; KANSEDO, J.; KHALID, M.; WALVEKAR R; ABDULLAH E.C. Biodiesel Synthesis using Natural Solid Catalyst Derived from Biomass Waste – A Review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2019.

COLOMBO, K.; ENDER, L.; SANTOS, M. M.; CHIVANGA BARROS, A. A. Production of biodiesel from Soybean Oil and Methanol, catalyzed by calcium oxide in a recycle reactor. **South African Journal of Chemical Engineering Journal**, v.28, p.19-25, 2019.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, R. F.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova**, v.34, n.3, 477-486, 2011.

CORREIA, L. M.; CAMPELO, N. S.; NOVAES, D. S.; CAVALCANTE Jr. 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.

DABDOUB J. M.; BRONZEL, J. L. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v.32, n3, 776-792, 2009.

DAMASCENO, L. B.; NASCIMENTO, J. J. P.; BRAGA, E. F.; BRITO, D. H. A.; FIGUEREDO, I. M.; NASCIMENTO, T. L.; BERTINI, L. M.; RIOS, M. A. S. Ressonância Magnética Nuclear de Próton como Ferramenta Analítica para Avaliação da Conversão em Ésteres Metílicos. **Revista de Ciência e Tecnologia**, v.10, issn 2447-7028, 2024.

DUARTE, V.; VALENTINI, M. H.; SANTOS, G. B.; NADALETTI, W.; VIEIRA, B. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v.4, n.2, p.50-68, jul. 2022.

ESIPOVICH, A.; DANOV, S.; BELOUSOV, A.; ROGOZHINA, A. Improving methods of CaO transesterification activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 225, 2014.

FACCINI, C. S.; CUNHA, M. E.; MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; MANIQUE, M. C.; RODRIGUES, M. R. A.; BENVENUTTI, E. V.; CARAMÃO, E. B. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.22, n.3, p558-563, 2008.

FARIA, R. C. M.; REZENDO, M. J. C.; PINTO, A. C. Quantificação de misturas biodiesel:diesel: desenvolvimento, validação e aplicação de uma nova metodologia empregando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Quím. Nova**, v.30, n.8, 2007.

FAROUK, S. M.; TAYEB, A. M.; ABDEL-HAMID, S. M. S.; OSMAN, R. M. Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: a comprehensive review. **Environmental Science and Pollution Research**, 31:12722–12747, 2024.

FAUNGNAWAKIJ, K.; YOOSUK, B.; NAMUANGRUK, S.; KRASAE, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; PUTTASAWAT, B. Sr-Mg mixed oxides as biodiesel production catalysts. **ChemCatChem**, n.4(2), p.209-216, 2011.

FERRAZ, E.; GAMELAS, J.A.F; COROADO, J.; MONTEIRO, C.; ROCHA, F. Exploring the potencial of cuttlebone waste to produce building lime. **Materiales de construcción**, v. 70, issue 339, e225, 2020.

FERREIRA, L. E. M.; RIBEIRO, R. S. A.; MADRIAGA, V. G. C.; VASCONCELOS, S. C.; SHIMABUKURO, E. T. T.; ROSSA, V.; VIEIRA, S. S.; PASSOS, F. B.; LIMA, T. M. Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações. **Química Nova**, v.45, n.2, p194-206, 2022.

FRAILE, J. M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J. A.; PIRES, E.; ROLDAN, L. The influence of alkaline metals on the strong basicity of Mg–Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.364, p.87–94, 2009.

GAIO, Lucas Machado. **Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura**. Dissertação (mestrado em Tecnologias Químicas e Biológicas), Laboratório de Catálise, Instituto de Química, Universidade Federal De Brasília, 2014.

HOCHSCHEIDT, B. D.; POSSAMAI, E. S.; SILVA, M. P. M.; DIETER, J.; SILVA, F. R.; SEQUINEL, R. Neutralização ou esterificação como técnicas de melhoria dos insumos para produção de Biodiesel. **Rev. Virtual Quim**, v.12 (2), p.325-334, 2020.

HU, M., PU, J.; QIAN, E.W.; WANG, H. Production Using MgO–CaO Catalysts via Transesterification of Soybean Oil: Effect of MgO Addition and Insights of Catalyst Deactivation. **BioEnergy Research Biodiesel**, v.1, 16:2398–2410, 2023.

HUA, J.; JI, M.; JIAO, P.; YIN, Z.; XIA, Q.; JIANG, L.; ZHANG, J.; PAN, H. Heterogeneous Acid Catalysts for Biodiesel Production: Effect of Physicochemical Properties on Their Activity and Reusability. **Catalysts**, v.15, p396, 2025.

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

ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; CHU, C.; CHAN, E. RAVINDRA, P. Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, v.91, n.1–2, p.131-144, 2013.

JAIN, S.; SHARMA, M. P.; PANDEY, A. Heterogeneous catalysis and biodiesel production: state of the art review. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, n.3, v.15, p.676-695, 2021.

JITJAMNONG, J.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; SAMANWONGA, N.; CHUAYKARN, N. Biodiesel production from canola oil methanol using Ba impregnated calcium oxide with microwave irradiation-assistance. **Chiang Mai J. Sci.**, n.46 (5), 2019.

KEERA, S. T.; EL SABAGH, S. M.; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.27, p.979–984, 2018.

KNOTHE, G. History of Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. *In*: KNOTHE, G. KHRAL, J., GERPEN, J. V. **The biodiesel handbook**, 2^aed. ISBN 9781893997622. Illinois, EUA. AOCS Press, 2010. P.5-19.

KOSURU, S. M. Y.; DELHIWALA, Y.; KOORLA, P. B.; MEKALA, M. Review on the biodiesel production: Selection of catalyst, Pre-treatment, Post treatment methods. **Green Technologies and Sustainability**, v.2, 100061, 2024.

LIU, Y.; WANG, Z.; LI, J. Influence of alkali metal salts on the catalytic activity of CaO for biodiesel synthesis from palm oil. **Fuel**, v. 269, p. 117443, 2007.

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

MAKAREVICIENE, V.; GAIDE, I.; SENDŽIKIENE, E. Heterogeneous Catalysts From Food Waste for Biodiesel Synthesis - A Comprehensive Review. **Catalysts**, v.15, 957, 2025.

MANDARI, V.; DEVARAI, S.K. Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos, heterogêneos e enzimáticos por meio de reações de transesterificação e esterificação: uma revisão crítica. **BioEnergy Research**, v.15, p935-961, 2022.

MARQUES, E. P.; Da SILVA, V. D.; ALMEIDA, J. M. S.; COSTA, H. D.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Metodologia analítica para glicerol em biodiesel: cenário atual. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v.18, n. especial, 2011.

MATOS, T. S.; SANTOS, R. C.; SOUZA, C. G.; CARVALHO, R. C.; ANDRADE, D. F.; D'AVILA, L. A. Determination of the biodiesel content on biodiesel/diesel blends and their adulteration with vegetable oil by high-performance liquid Chromatography. **Energy Fuels**, v.33, p.11310-11317, 2019.

MONTEIRO, M.R.; AMBROZIN, A.R.P.; LIÃO, L.M.; FERREIRA, A.G. Determination of biodiesel blend levels in different diesel samples by ¹H NMR. **Fuel**, v.88, p691-696, 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9th ed. New York: John Wiley & Sons, 2017.

MORTEZA, T. A.; AFSANEHSADAT, L.; FARHAD, K.; TOHID N. B. Biodiesel production using heterogeneous catalyst derived from natural calcite stone: Study of the effect of Mg–Zr doping and reaction conditions. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v.39, 2024.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; SAEED, M.; WASEEN, A.; REHAN, M.; SULTANA, S. Sustainable production of bioenergy from novel non-edible seed oil (*Prunus cerasoides*) using bimetallic impregnated montmorillonite clay catalyst. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.109, p.321-332, 2019.

NASCIMENTO, Emanuelle Peixoto Alencar. **Avaliação do efeito de sais alcalinos para o aumento da eficiência catalítica da cal virgem na síntese do biodiesel metílico**. Dissertação (mestrado em Química), área de concentração: Química Analítica, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2025.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B.; SILVA, F. C. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por micro-ondas. **Eclética Química**, v.34, n.4, p.37, 2009.

NOBRE, F. L. L.; SANTOS, R. F.; RUPPENTHAL, J. G.; ZANINI, B. Desempenho e caracterização de biodiesel de cártamo em blendas com diesel puro em conjunto motogerador. **Research, Society and Development**, v.12, n.5, 2023.

OLIVEIRA, A. R.; FERREIRA, W.; FURTADO, A. C. M. Uma revisão das principais formas de uso do biodiesel. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, São José dos Pinhais, v.18, n.3, p. 01-24, 2025.

OLIVIA, R.; JAMARUN, N.; ARIF, S.; SIRIN, Y. A. The utilization of dolomite as catalyst in biodiesel production. **Rasayan Journal of Chemistry**, v.10, n.1, p.160-164, 2017.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder Diffraction File (PDF)**. Newtown Square, PA: ICDD, 2023. Base de dados.

PULLEN, J.; SAEED, K. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel FAME. **Fuel Processing Technology**, v.130, p.127-135, 2015.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374–1380, out. 2007.

ROCHA, B.G.; MACEDO, L.A.; CAVALCANTE, L.C.; FERRAZ, V.P.; ARDISSON, J.D.; FABRIS, J.D. Nióbio como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de triacilglicerídeos de bio-óleos. **XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Belém, 2017.

ROCHA, L. P. Biocombustíveis: uma alternativa eficaz e menos agressiva ao meio ambiente. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 77-87, 2012.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Ricehusk-derived sodium silicate as a highly efficient na low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, n.119, p.453-462, 2016.

RUPOLO, Willian. **Catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação para produção de biodiesel: uma revisão sistemática**. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Engenharia Química). Instituto Latino-americano de Tecnologia, infraestrutura e território, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2018.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; DOS SANTOS, F. P.; SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Quim. Nova**, v.39, n.3, 267-272, 2016.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAULT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A transterification double step process – TDSP foi biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, vol 90(4), p.599-605, 2016.

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**, 11p., ID 213607, 2014.

SARTORIUS. **Modde® 12 User Guide**, 2017. Umea - Suécia. Disponível em: <https://www.sartorius.com/download/544636/modde-12-user-guide-en-b-00090-sartorius-data.pdf>.

SILVA, B. B.; CARVALHO, F. W. P.; SOUSA, T. L.; LIMA, A. L.; REIS, H. C.; VIEIRA, J. S. C.; RODRIGUES, M. R. M.; MUCHAVE, G. J. Determinação de sítios ativos em catalisadores Zm-Mc pelo método de indicadores ácido-base de Hammett. **LXII Congresso Brasileiro de Química**, Natal, 2023a.

SILVA, F. S.; FRANCIS, J. L. B. S; SANTOS, R. S.; MENDES, M. L.; GONGORA, B.; LISBOA, F. S.; SEQUINEL, R. O biodiesel no Brasil: Uma análise da produção, consumo e perspectivas na transição energética. **Research, Society and Development**, v.12, n. 11, 2023b.

SOUZA, C. G.; ARAUJO, M. T.; SANTOS, R. C.; ANDRADE, D. F.; SILVA, B. V.; D'AVILA, L. A. Analysis and quantitation of fatty acid methyl esters in biodiesel

by high-performance liquid chromatography. **Energy Fuels**, 32, 11547-11554, 2018.

TALHA, N. S.; SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. **ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.11, n.1, 2016.

TELES, Henrique Rodrigues. **Estratégias em modelagem molecular para a identificação de novos candidatos à fármacos para a leishmaniose**. Dissertação (mestrado em Ciências), Área de Concentração: Física Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

TORRES, A.; FUENTES, B.; RODRÍGUES, K. E.; BRITO, A.; DÍAZ, L. Analysis of the content of fatty acid methyl esters in biodiesel by Fourier-transform infrared spectroscopy: method and comparison with gas chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2020.

TRISUPAKITTI, S.; KETWONG, C.; SENAJUK, W.; PHUKAPAK, C.; WIRIYAUMPAIWONG, S. Golden apple cherry snail shell as catalyst for heterogeneous transesterification of biodiesel. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.35, n.04, p.1283-1291, 2018.

TUBINO M.; ROCHA Jr. J. G.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v.75, p.6-12, 2016.

VIEIRA, S. C.; SOUSA, T. L.; ROSAS, L. S.; LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, v.41 (1), 2018.

WANG, B.; WANG, B.; SHUKLA, S. K.; WANG, R. Enabling Catalysts for Biodiesel Production via Transesterification. **Catalysts**, v.13, p740, 2023.

WIRED CHEMIST. **Acid-Base Indicators**. Disponível em: <https://www.wiredchemist.com/chemistry/data/acid-base-indicators>. Acesso em: 11 junho 2026.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics and intelligent laboratory systems. **Elsevier BV**, v.58, n.2, 2001.

XIE, W.; HONG, P.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v.300, n.1, p.67-74, 2006.

YAHAYA, M. I.; RAMLI, I.; MUHAMAD, E. N.; ISHAK, N. S.; NDA-UMAR, U. I.; TAUFIQ-YAP, Y. H. K₂O Doped Dolomite as Heterogeneous Catalyst for Fatty Acid Methyl Ester Production from Palm Oil. **Catalysts**, v.10, n.791, 2020.

YAN, S.; LU, H.; LIANG, B. Supported Cao catalysts used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production. **Energy and Fuels**, v.22 (1), p.646-651, 2008.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; KRASAE, P. Modification of calcite by hydration - dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity. **Chemical Engineering Journal**, v.162, n.1, p. 135-141, 2010.

ZHAO, S.; NIU, S.; YU, H.; NING, H.; ZHANG, X.; LI, X.; ZHANG, Y.; LU, C.; HAN, C. Experimental investigation on biodiesel production through transesterification promoted by the La-dolomite catalyst. **Fuel**, v.257, 116092, 2019.

Para aprimoramento da clareza textual, correção gramatical e traduções, utilizou-se o suporte de ferramentas de inteligência artificial (*ChatGPT*, *Gemini* e *Manus*). Ressalta-se que todo conteúdo gerado passou por revisão crítica, edição e validação humana pela autora, garantindo a precisão científica, a originalidade e a responsabilidade integral pelo texto final.