

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

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LÍTIO A NANOCATALISADORES DE ÓXIDO DE
CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

THAÍS MACHADO SOARES

ALEGRE, ES

2018



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

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LÍTIO A NANOCATALISADORES DE ÓXIDO DE
CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

THAÍS MACHADO SOARES

ALEGRE, ES

2018

Thaís Machado Soares

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LÍTIO A NANOCATALISADORES DE ÓXIDO DE
CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Modelagem, Otimização e Análise de Processos

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

Coorientador: Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro

ALEGRE, ES

Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecária: Lizzie de Almeida Chaves – CRB-6 ES-000871/O

S676e Soares, Thaís Machado, 1991-
Estudo da adição de lítio a nanocatalisadores de óxido de cálcio para a produção de biodiesel / Thaís Machado Soares. – 2018.
82 f. : il.

Orientador: Audrei Giménez Barañano.

Coorientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.

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

1. Transesterificação. 2. Cal. 3. Lítio. 4. Óleos vegetais como combustível. I. Barañano, Audrei Giménez. II. Pinheiro, Christiano Jorge Gomes. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV. Título.

CDU: 66.0

**ESTUDO DA ADIÇÃO DE LÍCIO A NANOCATALISADORES DE ÓXIDO DE
CÁLCIO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

THAÍS MACHADO SOARES

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

Examinada em 27 de fevereiro de 2018.



Prof.ª. Dr.ª. Audrei Giménez Barañano
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof.ª. Dr.ª. Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Gilberto Augusto de Oliveira Brito
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

A Deus, que sempre foi o autor da minha vida e do meu destino. A minha avó, por todo amor e admiração. Aos meus pais, familiares e amigos, por todo carinho e incentivo que recebi durante a elaboração desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sustentar a minha fé e iluminar os meus caminhos.

À minha amada avó, Josefa Maria Jabour Soares, que foi para mim, um exemplo de vida, sempre dedicada, compreensiva, amorosa e perseverante em acreditar, apostar e contribuir para que meus sonhos fossem alcançados.

Aos meus queridos pais, Bruno Jabour Soares e Fabíola Nunes Machado Soares, pela compreensão, afeto e admiração.

Aos meus familiares e amigos que me encham de palavras de entusiasmo, não me deixando esmorecer nos caminhos.

A minha orientadora Audrei Giménez Barañano e ao meu coorientador Christiano Jorge Gomes Pinheiro, que tanto se dedicam ao ensino, com muita atenção, paciência e devoção.

As meninas do mestrado, Ana Júlia Nali Giori, Flaviane Mendonça Ambrozim, Rayane Grizotti Kiefer, Rhuany de Oliveira Silva, Rhynara Niandra Silva de Carvalho, e Talita Colombi Rezende, pelo companheirismo, carinho e incentivo.

A esta universidade, corpo docente e corpo – técnico administrativo, por me proporcionar os recursos necessários e um ambiente de aprendizado e crescimento.

Ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), ao Laboratório Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), e ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleo (LABPETRO), por todo apoio e incentivo.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Espírito Santo (FAPES) pela bolsa concedida.

E a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que mais este objetivo fosse alcançado.

*“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

RESUMO

SOARES, Thaís Machado. **Estudo da Adição de Lítio a Nanocatalisadores de Óxido de Cálcio para a Produção de Biodiesel**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientadora: Audrei Giménez Barañano. Coorientador: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.

Tendo em vista os impactos ambientais causados pelo uso de fontes de energia primária, órgãos federais do mundo inteiro, buscam cada vez mais, instituir pesquisas que visem a novas fontes de energia originárias de recursos naturais renováveis. Neste sentido, destaca-se o biodiesel, criado no intuito de substituir o óleo diesel derivado do petróleo. Industrialmente, a produção desse biocombustível é catalisada por catalisadores homogêneos, que acabam proporcionando certas limitações ao processo. Desse modo, a catálise heterogênea é uma alternativa que vem sendo avaliada, sendo que, o óxido de cálcio (CaO) é um dos catalisadores sólidos que vem se destacando, devido sua alta atividade e baixo custo. Porém, o CaO apresenta problemas de lixiviação. Neste contexto, o estudo teve como objetivo, apresentar um diagnóstico relativo à adição de lítio em nanocatalisadores de óxido de cálcio, sintetizados pelo método de impregnação úmida e decomposição térmica, com a finalidade de avaliar qual técnica é mais eficiente para obter um material com uma maior estabilidade e seletividade, para servir como um catalisador heterogêneo em reações de transesterificação de óleo de soja via rota metílica. Utilizando as técnicas de caracterização por termogravimetria (TGA), difração de raios – X (DRX), espectroscopia (FTIR) e microscopia (MEV) e (MET), pode-se confirmar o formato e os elementos presentes bem como o tamanho médio do cristalito e os parâmetros de rede dos nanocatalisadores. Por meio da técnica de espectroscopia (RMN ^1H), foi possível verificar que a adição de lítio no nanocatalisador de CaO, aumentou a atividade catalítica e a seletividade em biodiesel. Além disso, as técnicas utilizadas para a síntese das nanopartículas proporcionaram uma maior estabilidade ao material, pois a conversão de produtos em biodiesel foram superiores a 87% no terceiro ciclo reacional.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Biodiesel; Nanocatalisadores; Transesterificação.

ABSTRACT

SOARES, Thaís Machado. **Study on the Lithium Addition to Calcium Oxide Nanocatalysts for the Biodiesel Production**. 2018. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Audrei Giménez Barañano. Co-adviser: Christiano Jorge Gomes Pinheiro.

In view of the environmental impacts caused by primary energy sources, federal agencies around the world are increasingly seeking to institute research aimed at new sources of energy from renewable natural resources. In this regard, we highlight biodiesel, created to replace diesel oil derived from petroleum. Industrially, the production of this biofuel is catalyzed by homogeneous catalysts, which end up giving certain limitations to the process. Thus, heterogeneous catalysis is an alternative that has been evaluated, being that calcium oxide (CaO) is one of the solid catalysts that has been highlighting, due to its high activity and low cost. However, CaO has presented leaching problems. In this context, the objective of this study was to present a diagnosis related to the addition of lithium in calcium oxide nanocatalysts, synthesized by the wet impregnation method and thermal decomposition, in order to evaluate which technical is more efficient to obtain a material with a greater stability and selectivity to serve as a heterogeneous catalyst in transesterification reactions of soybean oil via the methyl route. Using thermogravimetric (TGA), X - ray diffraction (XRD), spectroscopy (FTIR) and microscopy (SEM) and (TEM) techniques, for verification to the format and the elements present as well as the mean crystallite and the network parameters of the nanocatalysts. By means of the spectroscopy technique (^1H NMR), it was possible to verify that the addition of lithium in the CaO nanocatalyst increased catalytic activity and selectivity in biodiesel. In addition, the techniques used for the synthesis of the nanoparticles provided greater stability to the material. For, the conversion of products into biodiesel was higher than 87% in the third reaction cycle.

Keywords: Biodiesel; Biofuel; Nanocatalysts; Transesterification.

LISTAS DE FIGURAS

FIG. 1 – Ciclo aberto do carbono do diesel e ciclo fechado do carbono do biodiesel.....	20
FIG. 2 – Matérias-primas para extração de óleos vegetais utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.....	23
FIG. 3 – Reação global da transesterificação de triglicerídeos com álcool.....	24
FIG. 4 – Fluxograma do processo industrial de produção de biodiesel pelo método de transesterificação de óleos vegetais ou animais.....	25
FIG. 5 – Catalise homogênea e heterogênea.....	27
FIG. 6 – Reações secundárias indesejáveis que podem ocorrer durante a reação de transesterificação de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres.....	28
FIG. 7 – Classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.....	30
FIG. 8 – Reação de transesterificação de catalisadores para CaO.....	33
FIG. 9 - Separação das fases após a reação de transesterificação metálica do óleo de soja.....	47
FIG. 10 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaO anterior à etapa de calcinação a 800 °C.....	49
FIG. 11 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaO, após a calcinação a 800 °C.....	50
FIG. 12 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaO + Li, após a calcinação a 800 °C.....	51
FIG. 13 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaOLi, após a calcinação a 800 °C.....	52
FIG. 14 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaOLi, após a calcinação a 1000 °C.....	53
FIG. 15 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a calcinação a 800 °C.....	56
FIG. 16 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO promovido por lítio, sintetizado pela técnica de impregnação úmida, após a calcinação a 800 °C.....	56
FIG. 17 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO promovido por lítio, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a calcinação a 1000 °C...	57
FIG. 18 – Imagens obtidas por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x, da amostra de CaO, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a etapa de calcinação a 800 °C.....	58
FIG. 19 – Imagens obtidas por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x, da amostra de CaO promovida por lítio, sintetizado pela técnica de impregnação úmida, após a etapa de calcinação a 800 °C.....	58
FIG. 20 – Imagens obtidas por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x, da amostra de CaO promovida por lítio, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a etapa de calcinação a 1000 °C.....	59
FIG. 21 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaO, após o processo de calcinação a 800 °C.....	60
FIG. 22 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaO + Li, após o processo de calcinação a 800 °C.....	60
FIG. 23 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaO Li, após o processo de calcinação a 1000 °C.....	61
FIG. 24 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaO (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo	

reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.....	63
FIG. 25 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaO +Li (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.....	63
FIG. 26 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaOLi (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.....	64
FIG. 27 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu primeiro ciclo reacional.....	67
FIG. 28 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu segundo ciclo reacional.....	67
FIG. 29 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu terceiro ciclo reacional.....	68
FIG. 30 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO +Li em seu primeiro ciclo reacional.....	68
FIG. 31 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO + Li em seu segundo ciclo reacional.....	69
FIG. 32 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO + Li em seu terceiro ciclo reacional.....	69
FIG. 33 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu primeiro ciclo reacional.....	70
FIG. 34 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu segundo ciclo reacional.....	70
FIG. 35 – Espectro de RMN ¹ H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu terceiro ciclo reacional.....	71
FIG. 36 – Espectro Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaO (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.....	73
FIG. 37 – Espectro Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaO + Li (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.....	74
FIG. 38 – Espectro Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaOLi (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.....	74

LISTAS DE QUADROS

QUADRO 1 – Etapas do processo de produção de Biodiesel em escala industrial.....	26
QUADRO 2 – Etapas da reação dos catalisadores heterogêneos.....	29

LISTAS DE TABELAS

TAB. 1 – Referências Técnicas relevantes às últimas pesquisas realizadas com o uso do catalisador óxido de cálcio com adição de lítio, para a produção de Biodiesel.....	36
TAB. 2 – Tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede, volume e comprimento de ligação Ca-O das amostras de óxido de cálcio puro e promovido com lítio.....	55
TAB. 3 – Teor de umidade do biodiesel.....	62
TAB. 4 – Rendimento do biodiesel.....	65
TAB. 5 – Teor de cálcio do biodiesel.....	66
TAB. 6 – Conversão de biodiesel obtido por meio dos testes de atividade catalítica e reutilização dos catalisadores.....	72
TAB. 7 – Comparação da estabilidade catalítica dos catalisadores deste trabalho com a literatura.....	73
TAB. 8 – Viscosidade cinética a 40 °C dos biodieseis.....	75
TAB. 9 – Índice de acidez do biodiesel.....	76
TAB. 10 – Massa específica à 20 °C dos biodieseis.....	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1.	<i>Objetivo Geral</i>	18
2.2.	<i>Objetivos Específicos</i>	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1.	<i>Biodiesel</i>	19
3.2.	<i>Matérias-primas Utilizadas para a Produção de Biodiesel</i>	21
3.3.	<i>Processo Predominante de Produção de Biodiesel</i>	23
3.4.	<i>Catalisadores para a Produção de Biodiesel</i>	26
3.4.1.	<i>Catalisadores homogêneos</i>	27
3.4.2.	<i>Catalisadores heterogêneos</i>	29
3.4.3.	<i>Óxido de cálcio</i>	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1.	<i>Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cálcio</i>	38
4.2.	<i>Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cálcio Impregnadas com Lítio</i>	38
1.	4.2.1. <i>Síntese de nanopartículas de óxido de cálcio promovida por lítio pelo método de impregnação úmida (CaO + Li)</i>	39
4.2.2.	<i>Síntese de nanopartículas de óxido de cálcio promovida por lítio pelo método de decomposição térmica</i>	39
4.3.	<i>Caracterização das Nanopartículas</i>	39
4.3.1.	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	39
4.3.3.	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
4.3.4.	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	40
4.3.5.	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	41
4.4.	<i>Ensaio Catalítico</i>	41
4.4.1.	<i>Teste de atividade catalítica da conversão de óleo de soja a biodiesel</i>	41
4.4.2.	<i>Teste de reutilização dos catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja</i>	42
4.5.	<i>Determinação do Biodiesel</i>	42
4.5.1.	<i>Determinação de umidade do biodiesel</i>	42
4.5.2.	<i>Determinação qualitativa do biodiesel</i>	42
4.5.3.	<i>Determinação quantitativa do biodiesel</i>	43
4.5.4.	<i>Determinação da lixiviação do cálcio no biodiesel</i>	43
4.6.	<i>Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H)</i>	44

4.7. Caracterização Físico-química do Biodiesel.....	44
4.7.1. Aspecto.....	44
4.7.2. Viscosidade cinética a 40 °C.....	45
4.7.3. Índice de acidez	45
4.7.4. Massa específica a 20 °C.....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. Caracterização das Nanopartículas.....	47
5.1.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	47
5.1.2. Difração de raios – X (DRX)	48
5.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	58
5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	59
5.2. Determinação do Biodiesel	62
5.2.1. Determinação de umidade do biodiesel.....	62
5.2.2. Determinação qualitativa do biodiesel	62
5.2.3. Determinação quantitativa do biodiesel.....	65
5.2.4. Determinação da lixiviação do cálcio no biodiesel.....	65
5.3. Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H (RMN ¹ H).....	66
5.4. Caracterização Físico-química do Biodiesel.....	73
5.4.2. Viscosidade cinética a 40 °C.....	75
5.4.3. Índice de acidez	75
5.4.4. Massa específica a 20 °C.....	76
6 CONCLUSÃO	77
REFERÊNCIAS	78

1 INTRODUÇÃO

As áreas urbanas dominam a demanda de energia. Portanto, são responsáveis por produzirem uma grande parcela das emissões de carbono. No ano de 2013, os centros urbanos do mundo utilizaram cerca de 64% da energia primária global, conseqüentemente, geraram 70% das emissões de dióxido de carbono do planeta (IEA, 2016).

De acordo com a “*International Energy Agency*” - IEA (2016), a expansão da atividade econômica urbana, conseqüência da expansão demográfica, acarreta enorme preocupação aos governantes mundiais que investem continuamente em pesquisas buscando os meios para potencializar o uso de fontes energéticas renováveis, em substituição as limitadas fontes primarias, consideráveis causadoras do aquecimento global pela emissão dos gases nocivos a atmosfera.

O uso de biomassa, para a produção de energia renovável, tem mostrado relevância ao longo dos anos, em razão de se apresentar como ótima alternativa para a substituição de combustíveis derivados de petróleo e gás natural, além de ser economicamente viável e ao mesmo tempo, contribuir para a minimização de agentes poluidores (ANP A, 2017).

O biodiesel é um tipo de biocombustível que vem se destacando e apresentando um papel de extrema importância na matriz energética atual, visto que, é um combustível de queima limpa, isto é, não possui compostos sulfurados e aromáticos (BIODIESEL, 2017 a; BIODIESEL, 2017 b).

Além do mais, é um combustível simples de ser usado, tendo em vista que pode ser misturado diretamente ou em proporções diferentes com o diesel derivado do petróleo, em motores de ignição a compressão diesel, sem necessidade de alterações mecânicas (BIODIESEL, 2017 a; BIODIESEL, 2017 b).

O principal mecanismo utilizado na sua produção é a reação de transesterificação, que converte óleos vegetais ou gorduras animais em biodiesel com álcoois de cadeia curta, por exemplo, metanol e etanol na presença de um catalisador (AYATO; KOH; KATSUSHISA, 2017).

Industrialmente, a reação é catalisada por catalisadores homogêneos de caráter básico, sendo os mais utilizados, o hidróxido de sódio (NaOH), e hidróxido de potássio (KOH), que tornam o processo rápido em condições reacionais brandas e alta conversão (AYATO; KOH; KATSUSHISA, 2017).

Todavia, para os autores supracitados, o catalisador homogêneo gera limitações ao processo, visto que, na presença de água, catalisa a reação secundária indesejada, a saponificação e a formação de efluentes alcalinos, isto é, águas residuais ambientalmente tóxicas proveniente do processo de lavagem para a purificação do biodiesel (AYATO; KOH; KATSUSHISA, 2007).

Além disso, os catalisadores homogêneos, principalmente os alcalinos, apresentam problemas de corrosão nos equipamentos, por proporcionar um meio fortemente básico (WEI; XU; LI, 2009). Esses fatores demandam um processo cujo custo gera um valor agregado ao produto, incompatível à concorrência com o diesel derivado do petróleo (AYATO; KOH; KATSUSHISA, 2007).

Para impedir tais complicações, segundo Alok; Sandun (2008), a catálise heterogênea é estudada no intuito de substituir o processo homogêneo. Resultados prévios demonstram vantagens sobre o processo atual, indicando a facilidade na remoção do catalisador, o que permite a reutilização do material. Os autores citados, afirmam haver a redução dos efluentes gerados, tornando o processo mais sustentável.

Sustentam Alok; Sandun (2008), que compostos como óxidos e hidróxidos alcalinos são testados para utilização como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, sendo que, alguns desses apresentaram bons níveis de conversão, tais como: o óxido de cálcio (CaO), óxido de estrôncio (SrO), entre outros, desde que opere o processo em condições extremas. Isso acontece, em razão de possuírem, uma superfície de contato bem menor que os catalisadores homogêneos.

De acordo com Baskar; Aiswarya (2015) tenta-se solucionar o problema, estudando o uso de óxidos metálicos na forma de nanopartículas, na condição de catalisadores heterogêneos mais indicados para o processo de transesterificação na produção de biodiesel.

O uso de materiais nanométricos é de grande relevância, devido ao fato de apresentarem propriedades físico-químicas e ópticas diferenciadas (KHAN; SAEED; KHAN, 2017). Outrossim, apresentam uma maior quantidade de sítios catalíticos ativos, pelo fato de possuírem uma área superficial bem maior do que as micropartículas. O que resulta uma maior atividade e seletividade catalítica (BASKAR; AISWARYA, 2015).

Entre os catalisadores sólidos estudados para a produção de biodiesel, o óxido de cálcio vem se destacando, frente à sua alta atividade catalítica e baixo custo.

Contudo, Yu *et al.* (2011) ressaltam que esse catalisador apresenta problemas de lixiviação, indicando possuir um tempo de vida útil muito curto.

Além de diminuir o tamanho da partícula, outra estratégia para aumentar a seletividade, a atividade e a estabilidade do catalisador, é a dopagem ou a mistura desse óxido com outros metais. Nesse sentido, estudos descritos por Yu *et al.* (2011) provaram que a dopagem do CaO com titânio (Ti), lantânio (La), Zinco (Zn), entre outros metais, aumentaram significativamente a estabilidade e a seletividade do material para a aplicação na síntese de biodiesel.

Manddep & Amjad (2011), estudando a transesterificação dos óleos Karanja e Jatropa, em efeito da adição de lítio (Li) em nanopartículas de óxido de cálcio como catalisador, com a utilização de álcool metílico, observaram rendimentos superiores a 95% em biodiesel, operando o sistema a 65 °C, com razão molar de 12:1 (álcool para óleo), 5% em massa do catalisador para o óleo, com tempo reacionais de 1h (karanja), 2h (jatropa). Mas, eles não investigaram a reutilização, sendo que esta é umas das características mais importante para um catalisador heterogêneo.

Frente às tais possibilidades, este trabalho tem como objetivo principal, apresentar projeto para a obtenção de óxido de cálcio promovido com lítio, na forma de nanopartículas, para a aplicação como catalisadores na reação de transesterificação entre os óleos de soja e álcool metílico (metanol), em condições reacionais suaves, sintetizando um catalisador de alta atividade catalítica para uma maior conversão ao biodiesel; paralelamente, boa estabilidade para a reutilização deste material em diversos ciclos reacionais.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de nanopartículas de óxido de cálcio (CaO) puro e promovido por lítio (Li) com a finalidade de avaliação funcional como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação para a produção de biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxido de cálcio, pelo método de decomposição térmica;
- Sintetizar nanopartículas de CaO promovidas por Li pelo método de impregnação úmida e decomposição térmica;
- Caracterizar as nanopartículas pelas técnicas de termogravimetria (TGA); difração de raios - X (DRX); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV); microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Selecionar o método mais eficiente para a síntese;
- Estudar o comportamento do CaO promovido com Li como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel, por meio de testes de atividade catalítica e reutilização do catalisador.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Biodiesel

A Agência Nacional do Petróleo e Biodiesel – ANP (2016) define Biodiesel como combustível de biomassa renovável obtido no processo químico de transesterificação, em que os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal, reagem com álcool primário, metanol ou etanol, gerando éster e glicerina.

Complementando tal conceito, pode-se afirmar que o biodiesel é composto por alquil-ésteres de ácido graxos de cadeia longa, sendo capaz, de substituir o diesel de petróleo em motores a combustão interna com ignição por compressão, sem alterações mecânicas (BIODIESEL A, 2017).

A ANP (2016) faz um adendo com relação ao éster produzido no processo de transesterificação, e menciona que:

“somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel)” (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E BIODIESEL – ANP, 2016).

Encarnação (2008) afirma que o biocombustível vem apresentando grandes vantagens frente ao diesel mineral, tendo em vista que é biodegradável, renovável e ambientalmente correto, permitindo assim, que se estabeleça um ciclo fechado de carbono por meio da matéria-prima utilizada para a sua obtenção.

Considerando-se que para o desenvolvimento das plantas utilizadas para a extração dos óleos vegetais - matéria-prima base do biodiesel se faz necessária à captação do dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera e, que este gás é novamente liberado ao meio-ambiente por meio da combustão do biodiesel, é possível observar o ciclo aberto do carbono do diesel e o ciclo fechado do carbono do biodiesel (ENCARNAÇÃO, 2008), como demonstrado na figura 1.

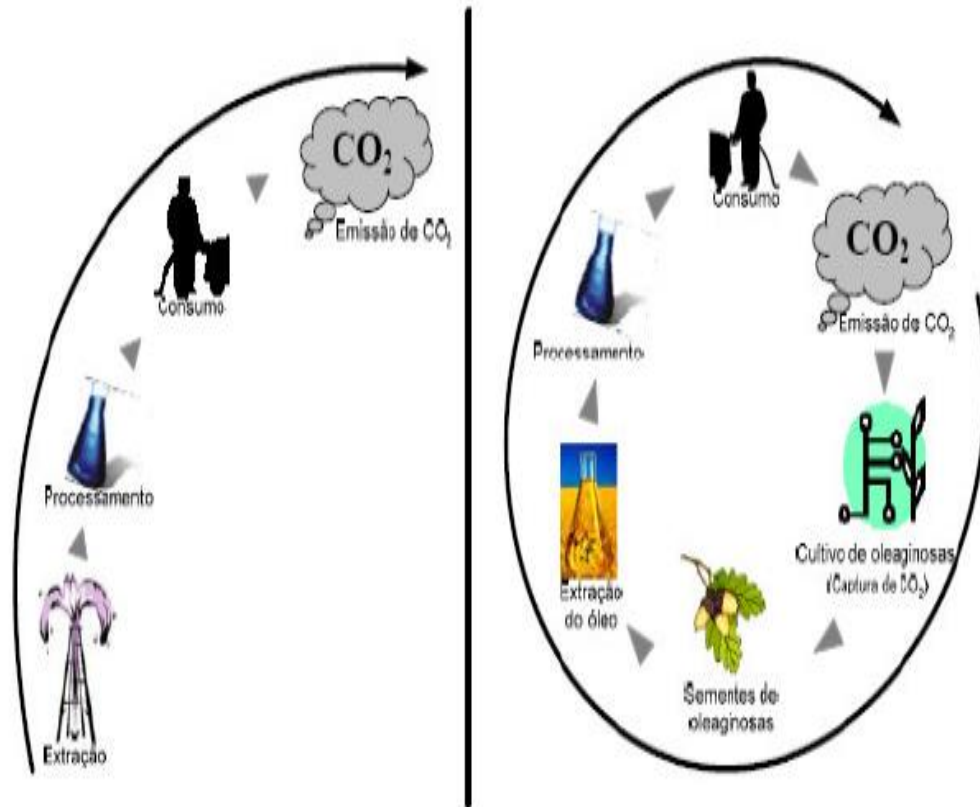


Figura 1 – Ciclo aberto do carbono do diesel e ciclo fechado do carbono do biodiesel.
Fonte: ENCARNAÇÃO (2008).

Uma pesquisa realizada pelos Departamentos de Energia e de Agricultura dos Estados Unidos da América mostrou que esse ciclo fechado de carbono estabelecido pelo biodiesel, reduz em até 78% das emissões gasosas de CO₂ em sua combustão (BIODIESEL F, 2018).

Pesquisas adicionais indicam que o uso desse biocombustível reduz pela metade as emissões de material não particulado, sendo praticamente isento dos gases causadores do efeito estufa e, ainda não emitindo nenhum composto sulfurado e aromático (BIODIESEL F, 2018).

O Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel - PNPB foi criado pelo governo federal no ano de 2004, com a intenção de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, visando não apenas aos aspectos ambientais, mas também, a garantia de uma maior segurança em relação ao suprimento de energia, uma vez que, as fontes de energia derivada do petróleo são limitadas, tendo também em adição, objetivos como a promoção da inclusão social e o desenvolvimento regional no Brasil (ANP, 2017).

Por essas finalidades, pelo artigo 2º da Lei 11.097/2005, estabeleceu-se a introdução do biodiesel misturado ao diesel fóssil, na matriz energética brasileira; de início, em caráter experimental entre 2005/2007, no teor de 2%. Em janeiro 2008, esclarece a ANP, a mistura, nesse teor (2%), passou a vigorar de forma obrigatória em todo território nacional, e, de acordo com a maturação do mercado.

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de biodiesel, uma vez que possui uma capacidade de produção estimada em torno de 176 milhões de litros por ano, o que o torna a quarta maior potência de geração deste tipo de combustível (BIODIESEL C, 2017; BIODIESEL D, 2017).

Com o amadurecimento do mercado, o Conselho Nacional de Política Energética – CNPE estabeleceu novas metas reguladas na Lei nº 13.263/2016, para o aumento do percentual aplicado de biodiesel no diesel fóssil (ANP, 2017).

Este planejamento iniciou-se a partir do ano de 2017, com o teor obrigatório de 8% e será finalizado até o ano de 2019 com 10%, representando assim, o fortalecimento do uso de energia renovável e a diversidade na matriz energética nacional (ANP, 2017).

3.2. Matérias-primas Utilizadas para a Produção de Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas, tendo em vista que a síntese é realizada por meio de materiais que contém triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos, substâncias estas, encontradas em óleos vegetais, gorduras animais ou em óleos e gorduras residuais (HOLANDA, 2004).

Os óleos vegetais são extraídos principalmente das sementes das plantas e frutas, como por exemplo, da semente de canola, soja, linhaça, maracujá, entre outras. A fonte advinda das gorduras animais pode ser do sebo bovino, óleos de peixes, banha de porco, e outros. Já os óleos e gorduras residuais são derivados de processos domésticos, comerciais e industriais (HOLANDA, 2004).

Neste contexto, a literatura informa que inúmeros países dependem apenas de um ou dois tipos de geradores de extração de matéria-prima para a produção de biodiesel, em razão destas, serem as únicas fontes viáveis para ocasionar uma produção contínua e em larga escala. Os Estados Unidos, por exemplo, mesmo sendo uma das maiores potências mundiais de produção de biodiesel, depende

basicamente da soja para a produção deste combustível verde (BIODIESEL E, 2017).

O Brasil é considerado o país que possui a maior capacidade de produção de biocombustível, pois, além de possuir grandes extensões de terras cultiváveis para a agronomia, o território nacional possui grandes vantagens climáticas, devido a ser uma região de clima tropical, o que propicia temperaturas anuais condizentes com as culturas que fornecem matéria-prima para o biodiesel, fornecendo ainda, altas taxas de luminosidade e frequência de chuva (BIODIESEL E, 2017).

Esses fatores favorecem a biodiversidade, colocando o país, como retentor de uma diversidade ímpar de matérias-primas para a extração de óleos vegetais usados na produção de biodiesel em várias regiões (BIODIESEL D, 2017; BIODIESEL E, 2017). Assim, pode-se afirmar que cada região do Brasil possui um clima propício para determinado tipo de oleaginosa.

Atualmente, a maior parte do biodiesel produzido no Brasil é de origem vegetal, e mesmo o país dispendo de inúmeras fontes de vegetais, mantém-se até então, dependente basicamente do cultivo da soja, já que 80% da produção nacional derivam da oleaginosa. Mas há outras culturas vegetais apresentando-se como promissoras para um futuro breve. Por exemplo, o algodão, detentor atual de 4% da produção nacional, e, também, aparentando boa perspectiva, o dendê (BIODIESEL E, 2017).

A segunda matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o sebo bovino, o qual de acordo com o Ministério de Minas e Energia, a aplicação da gordura de boi nas indústrias está estabelecida em aproximadamente 10%. Contudo, o governo brasileiro vem estimulando o emprego de outras fontes de matérias-primas, almejando a redução da dependência de um só material para a produção deste combustível verde (BIODIESEL E, 2017).

A figura 2 retrata a predominância destes tipos de culturas utilizadas para a extração de óleos usados na produção de biodiesel em cada região do país, destacando-se: 1) o babaçu e a palma na região Norte, 2) a mamona e o algodão no Nordeste, e, 3) a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste. (BIODIESEL D, 2017; BIODIESEL E, 2017).



Figura 2 – Matérias-primas para a extração de óleos vegetais utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil.

Fonte: BIODIESEL (2017).

3.3. Processo Predominante de Produção de Biodiesel

Segundo Borges (2015), o processo químico de transesterificação de óleos vegetais é o mais utilizado em escala industrial. Consistindo, em reações reversíveis e seriadas, quando os triglicerídeos presentes nos óleos compostos de três moléculas de ácido e uma de glicerol, reagem com um álcool assistido de um catalisador, propiciando a quebra da ligação dos ácidos graxos com o glicerol e estabelecendo duas fases distintas: os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME ou biodiesel) e a glicerina.

Frente a este processo, a separação da glicerina do óleo gera mudanças nas características do material resultante, haja vista, que a ausência desse subproduto faz com que o combustível fique menos viscoso. Promove em adição, que a massa molecular destes ésteres produzidos fique próxima a do diesel, sendo assim, pode ser aplicado em motores de ciclo diesel sem nenhuma alteração mecânica.

A figura 3 ilustra um esquema simplificado da reação global de transesterificação segundo Borges (2015):

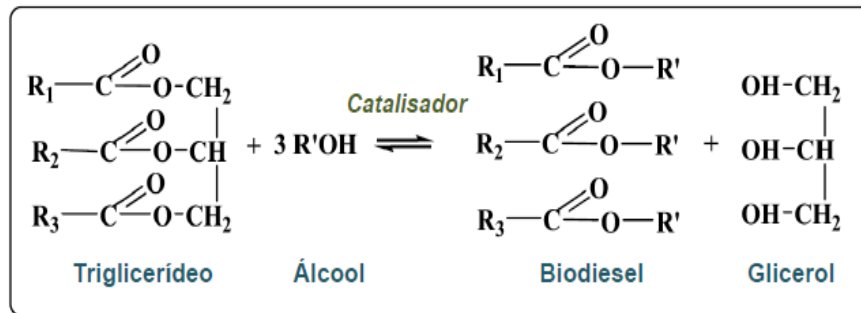


Figura 3 – Reação global de transesterificação de triglicerídeos com álcool.
Fonte: BORGES (2015).

Para que a reação possa acontecer, a relação estequiométrica entre os reagentes determina que cada mol de triglicerídeo, necessita de três mols de álcool. Entretanto, para garantir que o equilíbrio químico seja deslocado para a direção dos produtos, utiliza-se na prática, o álcool como reagente em excesso, além disso, o álcool remanescente pode ser recuperado e reutilizado (BORGES, 2015).

Segundo Meher *et al.* (2004), vários fatores são capazes de afetar o processo de transesterificação, tais como: grau de refinamento do óleo vegetal, compreendendo concentração de água e ácidos graxos livres no óleo; relação molar entre álcool e triglicerídeos; natureza do álcool; tipo e quantidade de catalisador.

Outros fatores são as condições reacionais aplicadas ao processo, especificamente: temperatura, tempo reacional, pressão e intensidade de agitação da mistura (Meher *et al.*, 2004).

Entre os tipos de álcoois adotados para a produção de biodiesel, os monoálcoois primários ou secundários são os mais utilizados, sendo o metanol e o etanol, os mais empregados pelas indústrias (FAROBIE; MATSUMURA, 2015).

Mesmo a rota metílica sendo muito mais tóxica do que a etílica, especialistas apontam que a produção de biodiesel utilizando este álcool é frequentemente implantada, devido à alta reatividade, a natureza física e química (cadeia curta e polaridade) e o baixo custo (FAROBIE; MATSUMURA, 2015).

O rendimento da reação na produção de biodiesel pela rota metílica é maior quando comparado ao uso do etanol, entretanto, para que a reação de transesterificação etílica consiga atingir o mesmo rendimento em biodiesel derivado do metanol, a temperatura do sistema de produção precisa ser mais elevada (FAROBIE; MATSUMURA, 2015).

A figura 4 mostra o fluxograma de todo o processo industrial para a produção de biodiesel pelo método de transesterificação.

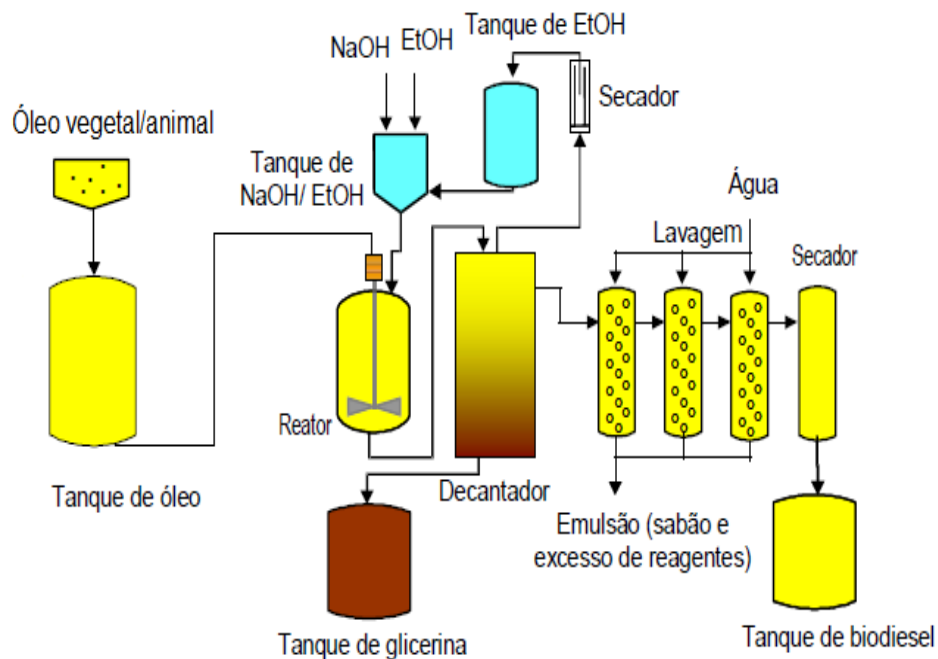


Figura 4 - Fluxograma do processo industrial de produção de biodiesel pelo método de transesterificação de óleo vegetal ou animal.
Fonte: CHRISTOFF (2006).

Todo processo de produção de biodiesel em escala industrial está simplificado na figura anterior, sendo possível observar que este processo contém etapas demonstrados no quadro 1.

Quadro 1 – Etapas do processo de produção do Biodiesel em Escala Industrial.

ETAPA / DESCRIÇÃO

Preparo da matéria-prima:

O material utilizado nesse processo deve conter o menor teor de água possível e ter um nível de acidez baixo. Portanto, muitas matérias-primas necessitam passar por um processo de neutralização. Este processo consiste na lavagem deste material com uma base para atingir o pH desejado e em seguida é secado para a eliminação da água.

Reação de transesterificação:

Esta etapa, como explicada anteriormente, é a conversão de triglicerídeos em ésteres alquílicos de ácidos graxos.

Separação das fases:

Após o tempo reacional, a massa final é constituída por duas fases distintas, em que, a mais densa é rica em glicerol e a menos densa tem abundancia em ésteres alquílicos, nas quais, são separadas por decantação ou centrifugação.

Recuperação do álcool:

Os produtos formados pela reação de transesterificação passam por um processo de evaporação com o objetivo de recuperar o álcool utilizado em excesso, em seguida, a fase volátil é submetida ao processo de liquefação em um condensador apropriado.

Purificação dos ésteres:

O biodiesel formado passa por um processo de lavagem e secagem para a purificação de impurezas da matéria-prima, resíduos de catalisador, álcool, sabão e água. Após a purificação, o produto obtido deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas pela a ANP (resolução nº 7) para poder ser comercializado e utilizado em motores de ciclo diesel.

Fonte: BORGES (2015).

3.4. Catalisadores para a Produção de Biodiesel

Catalisadores são substâncias utilizadas em pequenas quantidades em uma reação química, no intuito de aumentar a velocidade de reação para se atingir o equilíbrio químico, sendo que, estes materiais não são consumidos durante a conversão dos reagentes em produtos, além disso, eles não alteram a composição e o valor da constante de equilíbrio (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

As reações que apresentam este tipo de material são denominadas de reações catalíticas, e para cada tipo de reação existe um catalisador adequado. Os catalisadores podem ser encontrados na forma sólida, líquida e gasosa, sendo as duas primeiras formas mais empregados pelas indústrias (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

Os catalisadores tem uma vida útil determinada, pois, mesmo não sendo consumidos durante a reação, existem inúmeras formas de desativação deste material. Contudo, podem ser reutilizados em vários ciclos reacionais, uma vez que a reação catalítica é um processo cíclico, sendo que a vida útil de um catalisador ativo é bem maior do que a duração de um ciclo reacional (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009).

De acordo com sua forma física, os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos, podendo apresentar propriedade básicas ou ácidas. A figura 5 resume a catálise homogênea e a heterogênea.

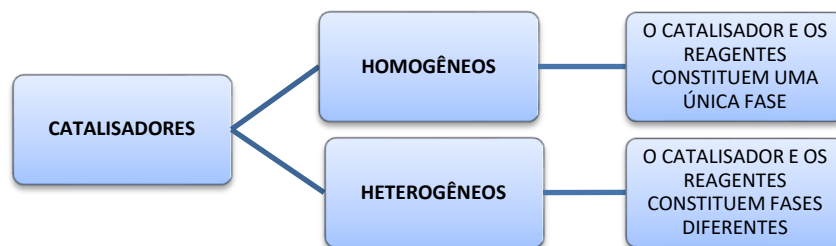


Figura 5 – Catalise homogênea e heterogênea.

Fonte: Autora.

3.4.1. Catalisadores homogêneos

Os catalisadores usados na atual produção industrial de biodiesel são os homogêneos com propriedades básicas, sendo o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) os mais empregados. A predominância na utilização deste tipo, ocorre em razão de que as condições reacionais exigidas, são mais suaves, e por apresentar tempo reacional menor (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Os catalisadores homogêneos ácidos utilizados na produção de biodiesel são os ácidos sulfúrico (H_2SO_4), clorídrico (HCl) e o nítrico (HNO_3). É conveniente a utilização deste tipo, somente quando se utiliza matérias-primas de baixa qualidade, isto é, óleo vegetais com alta concentração de ácidos graxos livres e água.

Haja vista, que tais substâncias no meio reacional, afetam a reação química em meio alcalino, através da saponificação por intermédio da neutralização dos ácidos e dos ésteres formados (BASKAR; AISWARYA, 2016).

A figura 6 descreve as reações secundárias presentes neste processo.

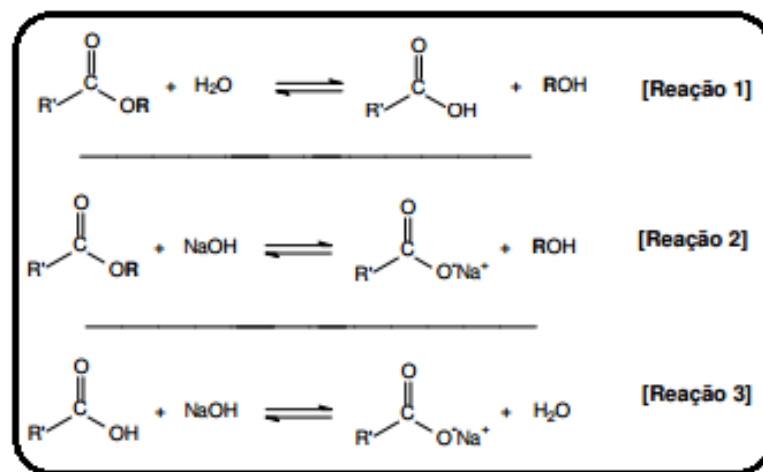


Figura 6 – Reações secundárias indesejadas que podem ocorrer durante a reação de transesterificação de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos graxos livres.

Fonte: GARCIA (2006).

Desse modo, a água presente no sistema de reação reage com o biodiesel formado, por meio de hidrólise, gerando os ácidos graxos, que por sua vez, dentro do sistema, reagem com o catalisador (NaOH ou KOH), ocasionando a formação de sais de ácidos graxos (RCOONa), isto é, a formação de sabão (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Assim, pode-se afirmar seguindo as menções de Baskar; Aiswarya (2016), que essas reações secundárias são indesejáveis, visto que, consomem parte do catalisador, diminuem o rendimento da transesterificação, dificultam o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel.

Conseqüentemente, esses fatores aumentam o custo operacional e geram um valor ao biodiesel que não é competitivo com diesel do petróleo, além de gerar um maior volume de efluentes (BASKAR; AISWARYA, 2016).

3.4.2. Catalisadores heterogêneos

A potencial alternativa no aperfeiçoamento da produção do biodiesel, são os catalisadores heterogêneos, cuja catálise exhibe vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea atual (SANTACESARIA *et al.*, 2017).

O uso do catalisador sólido possibilita a reutilização do material, facilitando a purificação do biodiesel ao viabilizar a recuperação e a purificação da glicerina, além da redução na geração de efluentes. Ressalta-se desses fatores, a diminuição nos custos operacionais na produção do combustível. (SANTACESARIA *et al.*, 2017).

Na catálise heterogênea a reação química se desenvolve na interface entre as duas fases que constituem o sistema reacional, assim, o desempenho catalítico está relacionado com as propriedades básicas ou ácidas dos sítios ativos que o material sólido possui (BASKAR; AISWARYA, 2016; SANTACESARIA *et al.*, 2017).

Pois, é exatamente nessa região que a reação química ocorre, onde a velocidade da reação relaciona-se com o número de sítios ativos disponíveis, que por sua vez, é proporcional à área específica ou total do catalisador (BASKAR; AISWARYA, 2016; SANTACESARIA *et al.*, 2017).

No quadro 2 podemos observar que geralmente, a catálise heterogênea se constitui de 5 etapas.

Quadro 2 – Etapas da reação catalítica heterogênea.

ETAPA / DESCRIÇÃO

Início

Difusão dos reagentes da fase fluida até o sítio ativo do catalisador sólido.

Adsorção Química dos reagentes

Dão origem a espécies ativadas, através da formação das ligações específicas entre as moléculas dos reagentes com o sítio catalítico. Frente à dificuldade de locomoção, as espécies formadas na etapa anterior se aglomeram, formando o complexo ativo, que é o precursor dos produtos de reação.

Etapa de dessorção

Consiste no rearranjo eletrônico, na qual os produtos formados abandonam a superfície do catalisador para a liberação do sítio para outras moléculas reagentes.

Difusão dos produtos para o meio

Refere-se à eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador.

Fonte: CIOLA (1981).

Diversos compostos têm sido avaliados como potenciais catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel (REFAAT, 2011). As resinas de troca iônica, heteropoliácidos, zeolitas ácidas e básicas, hidrotalcitas e óxidos metálicos são os materiais mais pesquisados para a aplicação como catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, sendo que esses materiais são classificados como catalisadores sólidos (ULLAH *et al.*, 2016), como demonstrado na figura 7.

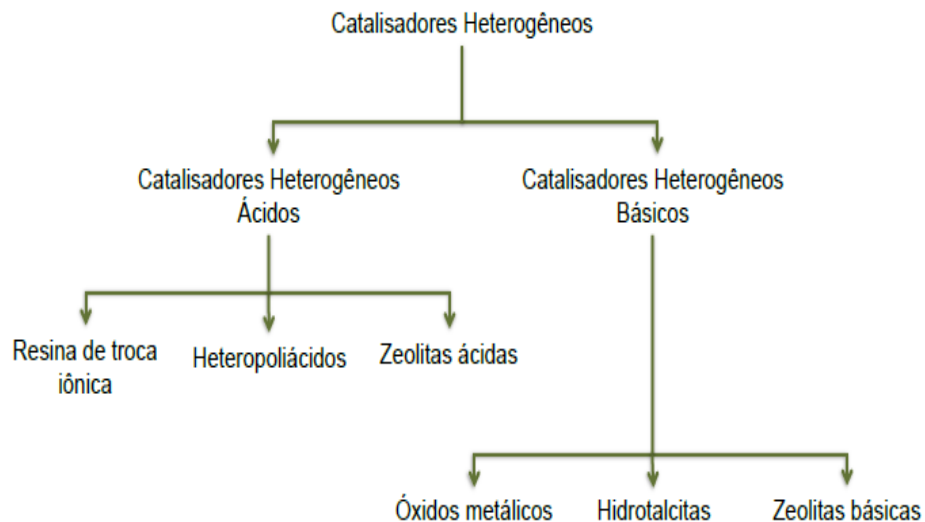


Figura 7 – Classificação dos catalisadores heterogêneos ácidos e básicos usados na produção de biodiesel.

Fonte: ULLAH *et al.* (2016).

Entre os catalisadores heterogêneos pesquisados para a introdução na síntese de biodiesel, os de caráter básico são os que apresentam maior desempenho catalítico em relação aos catalisadores ácidos, quando aplicados em reações de transesterificação em que se utilizam óleos com baixo teor de ácidos graxos livres (ULLAH *et al.*, 2016).

Para Ullah *et al.* (2016), nos catalisadores alcalinos destacam-se os óxidos metálicos, que exibem alta atividade catalítica na transesterificação, visto que a estrutura desses materiais podem apresentarem acidez de Lewis, via íons de metais positivos (cátions) comportando-se como receptores de elétrons, ou apresentarem bases de Bronsted com íons de oxigênio negativos, conhecidos como ânions, agentes receptores de prótons.

De acordo com os pesquisadores da REFAAT (2011), esta estrutura contribui por indução ao fenômeno de adsorção, interagindo os reagentes com os sítios catalíticos. Entretanto, o grande desafio é o de se encontrar catalisadores sólidos

que sejam competitivos com o desempenho reacional na transesterificação de óleos vegetais realizada pela catálise homogênea.

Tal desafio se dá considerando-se que, para que a atividade catalítica heterogênea seja competitiva como a homogênea, é necessário trabalhar com condições reacionais mais severas de operação (REFAAT, 2011).

Outro problema que a catálise heterogênea vem apresentando é a desativação desses materiais, causada principalmente por lixiviação e envenenamento. Vale ressaltar que, o mecanismo mais frequente de desativação é a lixiviação. Ela proporciona a contaminação dos produtos, além de elevar o custo operacional (REFAAT, 2011). Já, o envenenamento desses materiais sólidos é mais comum em reações de transesterificação que se utilizam óleos vegetais usados (REFAAT, 2011).

Portanto, para que um catalisador possa ser comercialmente viável, ele deve apresentar algumas características desejáveis, como boa atividade catalítica, seletividade para a reação de interesse, estabilidade em relação às condições térmicas do processo e a natureza dos reagentes, resistência ao atrito, apresentar uma vida útil extensa, pouco friável e fácil de ser regenerado (CIOLA, 1981).

Deste modo, apenas uma pequena parte dos catalisadores empregados nas indústrias são constituídos de apenas uma única substância, sendo que a maioria dos catalisadores industriais possui em sua composição outros constituintes, que proporcionam uma maior atividade catalítica, estabilidade térmica ou seletividade. Essas substâncias estão presentes em concentração inferiores a 10% da massa dos catalisadores, e são conhecidas como promotores, ativadores ou dopantes (CIOLA, 1981).

Para Ciola (1981), além da utilização dos promotores, a forma física dos catalisadores também influencia na atividade, na seletividade e até mesmo na desativação do material, indicando, portanto, que o sucesso do catalisador não depende apenas da composição perfeita da superfície do material, mas também, por muitas vezes, resultante da forma física externa e ao do diâmetro das partículas.

Em vista disso, a utilização de nanocatalisadores na reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal, vem desempenhando um ótimo trabalho (BASKAR; AISWARYA, 2016; BUDARIN et al, 2013). Esses materiais são constituídos de partículas, que tem uma dimensão inferior a 100 nanômetros (LAURENT et al., 2008).

A importância de se estudar essas partículas, é em virtude de que elas apresentam propriedades físico-química e óptica diferenciadas do material de bulk (KHAN; SAEED; KHAN, 2017). Além disso, na área da catálise, esse tipo de material apresenta uma maior área superficial específica e conseqüentemente apresenta um maior número de sítios catalíticos ativos, o que influencia para uma maior atividade, seletividade e estabilidade do que micropartículas (BASKAR & AISWARYA, 2016; BUDARIN *et al.*, 2013).

Frente ao exposto, pode-se verificar que a procura por nanocatalisadores básicos sólidos de óxidos metálicos, que apresentam alta atividade e estabilidade no meio reacional, utilizados para a produção de biodiesel, permitem que a área da catálise aumente o interesse dos pesquisadores, considerando-se que tais materiais vêm demonstrando bons resultados para as reações de transesterificação.

3.4.3. Óxido de cálcio

O óxido de cálcio (CaO), destaca-se como catalisador heterogêneo, sobre os vários catalisadores de óxidos metálicos utilizados na produção do biodiesel, por seu potencial reacional na transesterificação em condições amenas de reação, a reutilização e boa tolerância a ácidos graxos presentes no meio reacional (MA; HANNA, 1999).

lizuka *et al.* (1971) menciona que o CaO é um óxido de metal alcalino terroso formado por cristais iônicos. Esse óxido apresenta propriedades básicas fortes, não é corrosivo, é fácil de ser preparado e possui baixo custo (MA; HANNA, 1999).

A figura 8 tem o objetivo de demonstrar o mecanismo de transesterificação metílica catalisada pelo CaO, considerando que este é o óxido metálico selecionado como catalisador para o uso na reação desejada.

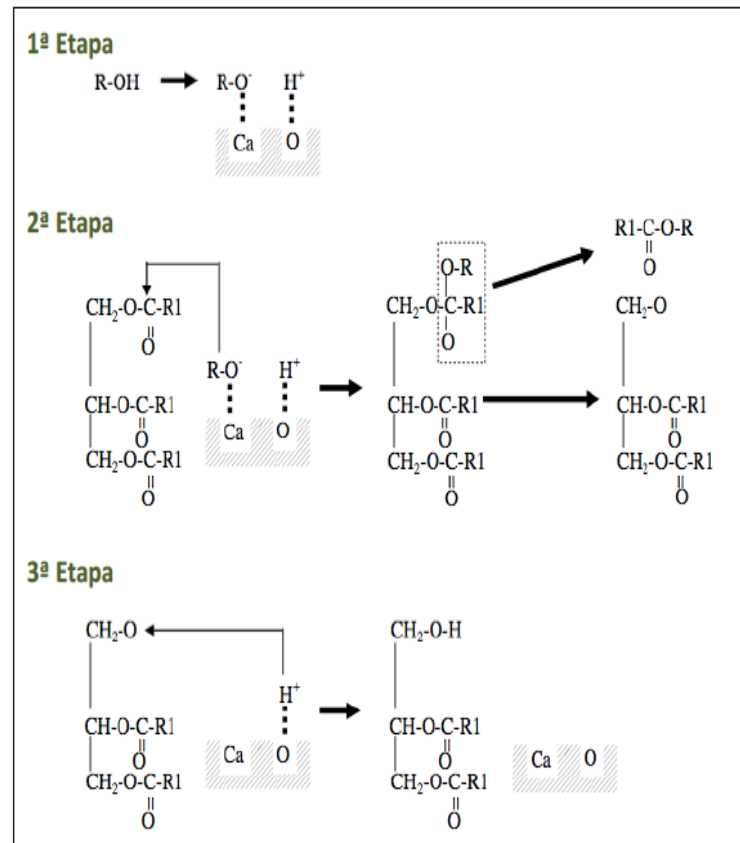


Figura 8 – Reação de Transesterificação catalisada por CaO.
Fonte: KOUZU *et al.* (2008).

Como se observa, o esquema definido por Kouzu *et al.* (2008), mostra, que na primeira etapa da reação, ocorre a abstração do próton do álcool pelos sítios básicos do catalisador de cálcio, formando desta forma, o ânion metóxido na sua superfície. Há ainda a ocorrência de uma segunda e terceira etapas na reação, sendo, que na segunda etapa, o íon metóxido atacando o grupo carbonila da molécula de triglicerídeo, gera um intermediário tetraédrico remanejado, ânion diglicerídeo e éster metílico.

Já na terceira etapa, a estabilização do ânion diglicerídeo, restaurado pelo próton no ciclo final, continua até que o ataque dos íons metóxido aos grupos de carbonila do triglicerídeo, formem um mol de glicerol e 3 mols de éster metílicos (KOUZU *et al.*, 2008).

Peterson; Scarrah (1984) registram em uma de suas primeiras pesquisas utilizando o CaO como catalisador (realizada em 28 sistemas de catálise heterogênea para a transesterificação do óleo de colza, destacando-se o uso de CaO puro e misto (CaO-MgO-Al₂O₃) resultados que evidenciam o potencial do óxido de cálcio como catalisador na transformação de triglicerídeos em ésteres metílicos.

O uso do CaO como catalisador heterogêneo, segundo os estudos de Gryglewicz (1999), demonstrou a redução do custo do processo, uma vez que propicia a diminuição do número de fases na produção do biodiesel, além da sua utilização na forma de produtos indesejáveis, frente a sua baixa solubilidade.

Kawashima *et al.* (2008) avaliaram treze diferentes tipos de óxidos metálicos, contendo cálcio, bário, magnésio e/ou lantânio em processo reativo de transesterificação, resultando: 1) Aos catalisadores com Ca, uma maior atividade catalítica que os demais metais; 2) Da influência catalítica do CaO, Ca(OH)₂ e CaCO₃, na reação do óleo de soja em refluxo de metanol, em 1 hora de reação, apresentando os seguintes índices de rendimento do éster metílico de ácidos graxos (FAME): 93% CaO; 12% Ca (OH); 0% CaCO₃.

No tangente as pesquisas com catalisadores para a produção de biodiesel realizadas por Nakatami et al (2009) com utilização de CaO na reação entre metanol e óleo de soja, na razão de 6:1 à 65 °C, período de 4 horas, com 20% da substância, relataram 99% de conversão.

Em paralelo, Kouso et al (2009) pesquisaram a lixiviação do Ca²⁺ à solução, indicando desta forma, uma contribuição homogênea de 10,5 % deste catalisador, cuja purificação do produto final pode ser solucionado com o uso de resina catiônica. Estudos equivalentes de Dehkord; Gasemi (2012), sobre a verificação de influência da razão molar do óxido de cálcio para o zircônio (Zr), na síntese de catalisadores heterogêneos aplicados na reação de transesterificação metílica do óleo de cozinha usado, demonstraram nos resultados experimentais, claros indicativos do aumento da atividade catalítica por intermédio da concentração molar de CaO a Zr. Todavia, foi possível observar a diminuição da estabilidade do catalisador para as mesmas condições reacionais.

Neste sentido, segundo Kouzu *et al.* (2008), a baixa estabilidade dos catalisadores com alta concentração de CaO em sua composição pode ser explicada pela desativação por lixiviação do Ca a partir da superfície dos catalisadores. Intuídos em solucionar este problema, pesquisadores têm utilizado o óxido de cálcio ativado com diferentes compostos sólidos, buscando aumentar a estabilidade.

Yu *et al.* (2011) utilizaram a adição do cério, em diferentes concentrações nos catalisadores sólidos de CaO aplicados para a produção de biodiesel, revelando considerável melhoria da estabilidade no catalisador heterogêneo. A ocorrência, deve-se aos defeitos de estrutura, que ocasionam a substituição dos íons Ca para Ce, na superfície do material (YU *et al.*, 2011).

Também se faz possível verificar nas literaturas que embasam este referencial teórico, o aprimoramento do aumento da basicidade e da atividade dos catalisadores heterogêneos de óxido de cálcio através da adição de lítio. Sob este aspecto, Watkins; Lee; Wilson (2004) desenvolveram um dos primeiros estudos sobre catalisadores sólidos impregnados com lítio para aplicação na reação de transesterificação do tributirato de glicerina com metanol.

Neste estudo, foram produzidos diversos catalisadores de óxido de cálcio contendo diferentes concentrações de lítio para investigação do efeito promotor, bem como, para saber, qual a melhor dosagem desse composto na estrutura do catalisador (WATKINS; LEE; WILSON, 2004).

O óxido de cálcio apresentou um rendimento em butirato de metila 2,5%, apresentando uma atividade catalítica muito baixa, todavia, com a adição de 1,23% de lítio em sua estrutura, a atividade catalítica do catalisador aumentou significativamente, apresentando uma conversão de 100% em 20 minutos (WATKINS; LEE; WILSON, 2004).

Tendo em vista que os catalisadores de óxido de cálcio impregnados com lítio apresentaram excelente desempenho catalítico na reação de transesterificação, utilizando-se de matéria-prima bruta, e, em adição, frente a falta de relatos de pesquisas utilizando este catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, muitos pesquisadores se interessaram no desenvolvimento de estudos com este tipo de material, objetivando aplicação na reação de transesterificação de óleos vegetais.

A tabela 1 apresenta, em sequência, as últimas pesquisas sobre o óxido de cálcio com adição de lítio, demonstrando suas respectivas condições reacionais otimizadas. Verifica-se que apesar dos altos rendimentos em biodiesel apresentados nos trabalhos nela mencionados, a maioria não apresenta estudos sobre a reutilização deste material, sendo que essa é uma das maiores vantagens que um catalisador heterogêneo possui em comparação com o homogêneo.

Tabela 1 – Referências Técnicas relativas às últimas pesquisas realizadas com o uso do catalisador óxido de cálcio com adição de lítio, para a produção de biodiesel.

MATÉRIA - PRIMA	Li (%)	MÉTODO DE SÍNTESE	TÉCNICAS APLICADAS	Ø PARTÍCULA (nm)	CONDIÇÕES REACIONAIS	ÉSTERES (%)	REFERÊNCIA
óleo de karanja e metanol	1,25	impregnação úmida	DTP; BET; ICP	-	65 °C; O:M = 1:12; 8 h; 2% Li/CaO	94,90	(MEHER <i>et al.</i> , 2006)
óleo de canola e metanol	1,25	impregnação úmida	DTP, BET; ICP	0,25 - 1,50	50 °C; O:M = 1:6; 4 h; 2% Li/Ca	70,70	(D'CRUZ <i>et al.</i> , 2007)
óleo de girasol e metanol	0	impregnação úmida	ICP; DRX; TGA	-	60 °C; O:M = 1:12; 3 h; 0,2% Li/CaO	90	(ALONSO <i>et al.</i> , 2009)
óleo de girasol e metanol	4,50					> 80	
óleo de girasol e metanol	6					90	
óleo de algodão e metanol	1,50	impregnação úmida	FAES; DRX; BET; MEV; MET	50	65 °C; O:M = 1:12; 45 min; 5% Li/CaO	< 98%	(KUMAR; ALI, 2010)
óleo de algodão usado e metanol							
óleo de karanja e metanol	1,75	impregnação úmida	FAES; DRX; BET; MEV; MET	40	65 °C; O:M = 1:12; 1 h; 5% Li/CaO	99	(KAUR, ALI, 2011)
óleo de jatrofa e metanol							
óleo de algodão usado e etanol	3	impregnação úmida	DRX; BET; MEV; MET	60	65 °C; O:M = 1:12; 2,5 h; 5% Li/CaO	98	(KAUR, ALI, 2014)
óleo de algodão usado e metanol					65 °C; O:M = 1:12; 1 h; 5% Li/CaO		
óleo de algodão e etanol					65 °C; O:M = 1:12; 1,8 h; 5% Li/CaO		
óleo de algodão e metanol					65 °C; O:M = 1:12; < 1h; 5% Li/CaO		
óleo de soja e etanol					65 °C; O:M = 1:12; 2 h; 5% Li/CaO		
óleo de soja e metanol					65 °C; O:M = 1:12; < 1h; 5% Li/CaO		
óleo de karanja e etanol					65 °C; O:M = 1:12; 7 h; 5% Li/CaO		
óleo de karanja metanol					65 °C; O:M = 1:12; > 2,5 h; 5% Li/CaO		
óleo de colza e metanol	3,72	impregnação úmida	Hammett; DRX; FTIR	< 125	65 °C; O:M = 1:12; 4 h; 5% Li/CaO	> 93,1	(PUNA <i>et al.</i> , 2014)
óleo de nahor e metanol	2	impregnação úmida	Hammett; DRX; FTIR; BET	-	65 °C; O:M = 1:10; 4 h; 5% Li/CaO	94	(BORO; KONWAR; DEKA, 2014)

Fonte: Autora.

Este tipo de estudo só foi relatado por Boro; Konwar; Deka (2014) e Kaur; Ali (2014), demonstrando que os catalisadores recuperados e regenerados, nos respectivos estudos, foram reutilizados para mais três ciclos reacionais sucessivos, sob as mesmas condições experimentais otimizadas, como também pelo mesmo método de regeneração de acordo com cada trabalho.

Estes pesquisadores observaram que a atividade catalítica diminuiu drasticamente em cada ciclo consecutivo, cuja perda gradual da atividade catalítica, após cada ciclo sucessivo, pode se dar, devido à lixiviação parcial da espécie ativa. Desse modo, a espécie lixiviada do catalisador sólido pode catalisar a reação de transesterificação de modo semelhante ao catalisador, razão pela qual, é importante quantificar-se a contribuição homogênea na atividade catalítica.

Assim, o principal problema relatado, nos trabalhos atuais diz respeito à baixa estabilidade do catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais em relação à sua reutilização em vários ciclos reacionais.

Desta forma, a aplicação de uma técnica mais eficiente para o preparo desse tipo de catalisador é um caminho para tentar solucionar a desativação deste material, uma vez que, vários fatores influenciam nas características do catalisador sólido no momento da síntese, como a temperatura e o tempo de calcinação, a dosagem de lítio no material, os reagentes utilizados para a síntese e suas respectivas formas, ou seja, se estão na forma de nitratos, hidróxidos ou carbonatos, entre outros fatores.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cálcio

Foram sintetizadas nanopartículas de óxido de cálcio, utilizando o método de decomposição térmica, tomando como base as metodologias desenvolvidas por Tang et al., (2008) e Safaei-ghomi; Ghasemzadeh; Mehrabi, (2013), porém algumas modificações foram necessárias.

Inicialmente, dissolveram-se 6 g de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, P.A – ACS, Dinâmica) em 12 mL de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, P.A. monoetilenoglicol, Dinâmica) aquecido em torno de 75 °C. Em seguida, foi adicionado à solução, 1 g de hidróxido de sódio (NaOH, P.A., Cinética) sob agitação constante por um período de 10 minutos, a fim de se obter nanopartículas de tamanho uniforme.

A solução de gel, formada por meio da etapa anterior foi mantida em estado estático por 5 horas, sendo sequencialmente, lavada com água deionizada e filtrada a vácuo. Na etapa seguinte, o precipitado retido na filtração foi aquecido em forno por 30 minutos a 120 °C.

Finalmente, as nanopartículas de CaO foram obtidas, por meio da calcinação em um forno a 800 °C, em um intervalo de tempo de 3 horas.

4.2. Síntese de Nanopartículas de Óxido de Cálcio Impregnadas com Lítio

Para avaliar o efeito do lítio, na estrutura dos nanocatalisadores de óxido de cálcio, foram sintetizadas nanopartículas de óxido de cálcio promovido por lítio, realizada pelo método de impregnação a úmido, aplicando a metodologia relatada por Kaur; Ali (2011) com pequenas modificações, e pela técnica de decomposição térmica mencionada no tópico 4.1.

4.2.1. Síntese de nanopartículas de óxido de cálcio promovida por lítio pelo método de impregnação úmida (CaO + Li)

A princípio, foi adicionado 10 g de óxido de cálcio nanocristalino, obtido pelo procedimento descrito no tópico 4.1, em 40 mL de água deionizada, sendo misturado, então, 10 mL de uma solução aquosa de nitrato de lítio puríssimo (LiNO_3 , Dinâmica) na suspensão de óxido de cálcio.

Essa mistura foi agitada durante 2 horas, sendo depois, aquecida em forno a 120 °C durante 1 hora. Em seguida, a mistura foi calcinada a 800 °C por 3 horas. Os catalisadores de óxido de cálcio foram impregnados com uma concentração 1,75% em massa de lítio.

4.2.2. Síntese de nanopartículas de óxido de cálcio promovida por lítio pelo método de decomposição térmica

Os nanocatalisadores de CaO impregnados com íons de lítio foram preparados pelo mesmo método de decomposição térmica, seguindo os mesmos procedimentos mencionados pelo tópico 4.1.

A única diferença se dá no início do preparo que apresenta uma concentração de 1,75% de lítio, referente à massa utilizada de óxido de cálcio, fornecida por meio do nitrato de cálcio para o preparo da solução com o etilenoglicol.

4.3. Caracterização das Nanopartículas

4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica dos nanocatalisadores de CaO e CaO promovido por Li, obtidos pelo método de decomposição térmica, foi realizada pela termogravimetria em uma termobalança Shimatzu TGA 50, operando em uma faixa de temperatura de 20 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob uma atmosfera oxidante com um fluxo de oxigênio de 50 mL/min.

4.3.2. Difração de raios – X

A técnica de difração de raios – X foi utilizada para a identificação da fase característica dos nanocatalisadores de CaO, CaO + Li e CaOLi. Os materiais foram analisados na forma de pó compactado em um porta-amostra, em difratômetro, usando-se radiação de cobre (Cu-K α) com intervalo de varredura de 5° a 90°, operando em passo de varredura de 2 θ e velocidade de 3° por minuto.

O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), localizado no campus de Goiabeiras da Universidade Federal do Espírito Santo (Vitória – ES).

4.3.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em transmitância, na região do MIR, aplicando o método ATR, em um espectrômetro da PerKinElmer modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR spectrometer, possuindo cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com uma varredura de 16 scans. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LABPETRO), localizado no campus de Goiabeiras da Universidade Federal do Espírito Santo (Vitória – ES).

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura – MEV foi empregada no intuito de se checar a morfologia e distribuição da partícula. Como se trata de uma amostra inorgânica em pó, a única etapa necessária para o preparo do material foi à metalização com ouro. Esse procedimento serve para aumentar a condutividade elétrica na superfície do material. As imagens do MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico, modelo JSM – 6610LV, instalado no Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), localizado no campus de Maruípe da Universidade Federal do Espírito Santo (Vitória – ES).

4.3.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Com a finalidade de se verificar o tamanho e morfologia das partículas, foram obtidas micrografias dos nanocatalisadores em estudo, por meio de microscopia eletrônica de transmissão - MET. As amostras foram dispersas em etanol absoluto e agitadas manualmente. Em seguida, foram gotejadas em uma grade de cobre e cobertas com carbono (porta-amostra). As imagens do MET foram obtidas em um microscópio eletrônico do tipo JEM – 1400 (120 KV), devidamente instalado no LUCAR.

4.4. Ensaio Catalítico

4.4.1. Teste de atividade catalítica da conversão de óleo de soja a biodiesel

A atividade catalítica, dos catalisadores de óxido de cálcio e óxido de cálcio promovido por lítio, foi avaliada pela reação de transesterificação entre o óleo de soja e o álcool metílico (CH_3OH , P.A., Neon).

Os ensaios foram realizados em batelada utilizando-se um balão de vidro de 100 mL com agitação magnética constante, onde o sistema foi submetido a uma temperatura de 65 °C em um tempo reacional de 3 horas, com uma proporção de álcool e óleo de 9:1, utilizando-se 3% de massa do catalisador em relação à massa do óleo. Essas condições reacionais que foram aplicadas, são as mesmas condições otimizadas relatadas por Wei; Xu e Li (2009).

No final da reação, os produtos obtidos foram decantados em um funil de separação, durante um tempo de 18 horas, para separação da fase menos densa (biodiesel) da fase mais densa (glicerina) e catalisador.

Por fim, com a finalidade de eliminar a água e o excesso de metanol presente no biodiesel, foi usado um banho de água, operando a 80 °C por 2 horas. O catalisador foi recuperado por meio de centrifugação durante 30 minutos a 4000 rpm para remover a glicerina.

4.4.2. Teste de reutilização dos catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja

Para testar a capacidade de reutilização dos catalisadores na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, os catalisadores recuperados foram reutilizados em mais dois ciclos reacionais sucessivos, em que, as condições reacionais adotadas foram as mesmas condições empregadas para o teste de atividade catalítica.

4.5. Determinação do Biodiesel

4.5.1. Determinação de umidade do biodiesel

Para a verificação da umidade no biodiesel após o tratamento térmico, foi empregada uma balança de umidade da marca Shimadzu do modelo MOC – 63U.

4.5.2. Determinação qualitativa do biodiesel

Foi executada uma análise qualitativa, para a verificação da formação de ésteres metílicos, por meio de cromatografia em camada delgada (CCD).

As amostras do óleo de soja e a do éster metílico foram aplicadas em uma placa cromatográfica (fase estacionária) em sílica gel 60 em alumínio (Merck), com ajuda de um tubo capilar. A eluição (fase móvel) foi feita com o sistema éter de petróleo: éter etílico: ácido acético (80: 16: 4), em uma cuba cromatográfica (MELO *et al.*, 2012).

A placa foi depositada na cuba contendo a eluição e removida quando a fase móvel tinha percolada quase totalmente a fase estacionária. Posteriormente, a placa passou por um processo de secagem e, por fim, foi depositada em uma cuba contendo cristais de iodo para a revelação se formou ou não os ésteres metílicos (MELO *et al.*, 2012).

4.5.3. Determinação quantitativa do biodiesel

Após o tratamento térmico do biodiesel para a eliminação da água e do excesso de álcool, foi calculado o rendimento percentual do mesmo, por meio das equações 1 e 2, descritas por Moura (2010).

$$mbio_T = \frac{m_{\acute{o}leo} * (PM_{\acute{o}leo} + 3 * PM_M - PM_G)}{PM_{\acute{o}leo}} \quad (1)$$

Em que:

$m_{\acute{o}leo}$ = massa do óleo utilizada na reação;

$PM_{\acute{o}leo}$ = peso molecular do óleo;

PM_M = peso molecular do metanol;

PM_G = peso molecular da glicerina.

$$Convers\tilde{a}o \left(\% \frac{p}{p} \right) = \frac{mbio_{exp}}{mbio_T} * 100 \quad (2)$$

No qual:

$mbio_{exp}$ = massa de biodiesel experimental obtido após o processo de purificação.

4.5.4. Determinação da lixiviação do cálcio no biodiesel

Após a separação das fases, foi retirada uma amostra de biodiesel para a determinação do teor de cálcio lixiviado. Para tal procedimento, foi empregada a metodologia desenvolvida por Soares (2009), com algumas adaptações.

Desta maneira, 1 mL de amostra foi coletado e depositado em um erlenmeyer de 250 mL. Posteriormente, foi adicionado 25 mL de etanol e 1 mL de solução tampão de amônio (NH₄Cl/NH₄OH) com pH 10. Prontamente, a mistura foi homogeneizada.

Em seguida, foi adicionada uma pequena quantidade de indicador negro de eriocromo – T e agitou-se para a diluição do mesmo. Enfim, a mistura foi titulada com uma solução de EDTA 0,01 M.

O teor de cálcio foi calculado por meio da equação 3.

$$Ca^{2+} = \frac{V * M * MM}{m} \quad (3)$$

Em que:

Ca^{2+} = teor de cálcio;

V = volume de EDTA gasto na titulação;

M = molaridade do EDTA;

MM = massa molar do cálcio;

m = massa do biodiesel.

4.6. Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H (RMN 1H)

Os espectros de RMN 1H foram obtidos em um espectrômetro da marca Varian com frequência de 399,728 MHz e sonda de 5 mm da marca Broadband $^1H/X/D$. Foram obtidos 32 scans, aplicando tempo de pulso a 90° igual a 11,80 microssegundos, tempo de pulso para aquisição do espectro a 45° igual a 5,90 microssegundos, tempo de aquisição do fid igual a 24576 e janela espectral (sw) igual a 6410,3 Hz.

O solvente utilizado para as análises foi o clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Os descolamentos químicos (δ) foram representados em ppm em relação ao padrão interno TMS 1%. Os equipamentos utilizados foram disponibilizados pelo LABPETRO.

4.7. Caracterização Físico-química do Biodiesel

4.7.1. Aspecto

De acordo com a metodologia desenvolvida por Pinto *et al.* (2010), foi feita a verificação da presença de impurezas no biodiesel, como sedimentos e materiais em suspensão. Além disso, foi possível averiguar a turbidez.

4.7.2. Viscosidade cinética a 40 °C

Uma alíquota de 7 mL de amostra de biodiesel foi colocada em um viscosímetro Cannon-Fensk em banho termostático a 40 °C. Posteriormente, foi medido o tempo de escoamento dessa amostra sob gravidade no capilar. Por meio dessa medição, foi possível determinar a viscosidade cinemática utilizando a equação 2 presente na NBR 10441 (ABNT, 2014).

$$v = k * t \quad (4)$$

No qual:

v = viscosidade cinética;

k = constante do viscosímetro;

t = tempo de escoamento do fluido.

4.7.3. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com os procedimentos descritos na norma da ABNT NBR 11115 (ABNT, 2014), com pequenas modificações. Desse modo, em um erlenmeyer de 250 mL, foram depositados 5 g de amostra de biodiesel purificado, 100 mL de uma mistura de éter etílico e etanol, com razão molar de 1:1, seguidos de 5 gotas de fenolftaleína.

A mistura final depositada no erlenmeyer foi titulada com uma solução aquosa padrão de hidróxido de potássio 0,1 N. O procedimento foi finalizado no momento em que a mistura apresentou uma coloração rosada. Por fim, o índice de acidez foi encontrado por meio da equação 3.

$$IA = \frac{56,1 * V * N}{M} \quad (5)$$

Em que:

IA = índice de acidez;

V = volume gasto da titulação de KOH;

N = normalização da solução de KOH;

M = massa do biodiesel

4.7.4. Massa específica a 20 °C

Foi utilizado um densímetro digital da marca Anton Paar modelo DM 4500M, para a determinação da massa específica do biodiesel purificado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das Nanopartículas

5.1.1. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas (TGA) do hidróxido de cálcio puro e do hidróxido de cálcio promovido por lítio, sintetizados pelo método de decomposição térmica, anterior a etapa de calcinação, são apresentadas na figura 9.

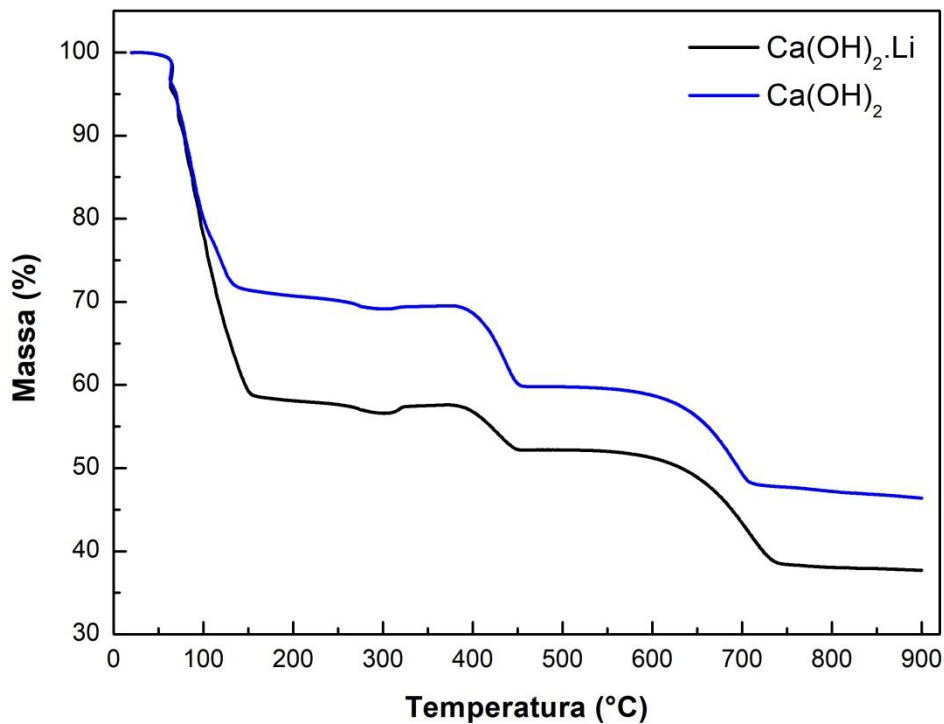


Figura 9 – Curva termogravimétrica do hidróxido de cálcio puro e promovido por lítio.
Fonte: Autora.

As duas curvas termogravimétricas apresentam 3 regiões de perda de massa com perfis semelhantes e bem parecidas com resultados obtidos por Gupta; Agarwal (2016) e Tang *et al.* (2008).

No primeiro evento para o CaO, há um pico de perda de massa de 28,44%, localizado na faixa de temperatura de 43,22 °C até 149,6 °C. Já o primeiro pico atribuído à perda massa do óxido de cálcio promovido por lítio, esta entre 43,22 °C a 159,2 °C, com uma diminuição de massa de 41,24%. Esse decréscimo de massa, para essa faixa de temperatura, é referente à remoção de água presente nas amostras.

A segunda perda de massa para o CaO foi entre 381,6 °C até 457,7 °C, apresentando uma redução de 9,67%. Enquanto para o CaO promovido por lítio apresentou uma diminuição de massa de 5,26%, entre a temperatura de 385,1 °C e 452,3 °C. A decomposição do material, para essa faixa de temperatura, é característico da decomposição de Ca(OH)_2 em $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$.

O último evento para o CaO ocorre entre 560,3 °C a 723,5 °C, no qual se observa uma perda de massa de 11,54%. Já para o CaO promovido por lítio foi identificado na faixa de temperatura de 538 °C até 753 °C, apresentando um decréscimo em massa de 13,71%. Esse evento é atribuído a decomposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) para o CaO e CO_2 . Desse modo, o resultado da análise térmica sugere que a melhor calcinação para a síntese de CaO puro e CaO promovido por lítio, na presença de CO_2 , é acima de 753 °C.

5.1.2. Difração de raios – X (DRX)

Os difratogramas obtidos foram gerados por incidência de raios – X por meio de alvo de cobre, com comprimento de onda igual a 1,54 Å. O parâmetro de rede, a fase e o tamanho médio do cristalito foram determinados utilizando o *software* Match!., na versão livre.

A figura 10 ilustra o difratograma das nanopartículas de Ca(OH)_2 , sintetizadas pela técnica de decomposição térmica antes de serem submetidas ao processo de calcinação. Os picos de Ca(OH)_2 identificados são equivalentes aos picos identificados por Mirghiasi *et al.* (2014).

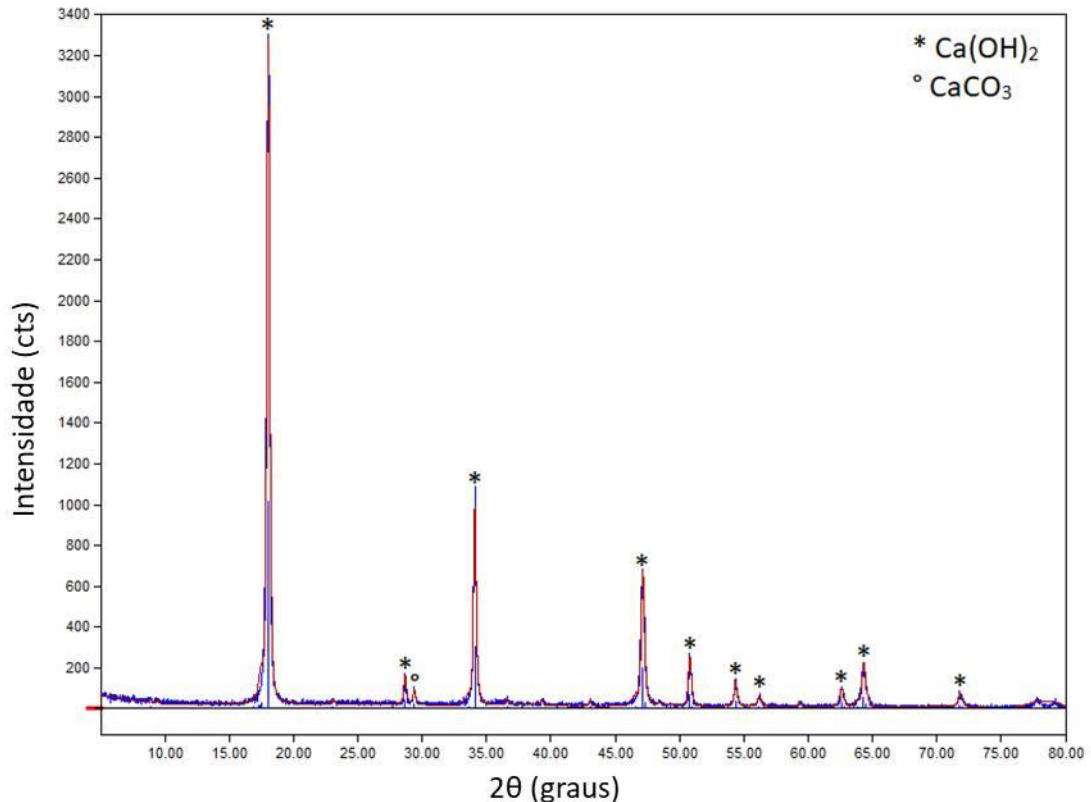


Figura 10 – Difratoograma de raios – X da amostra de Ca(OH)_2 anterior à etapa de calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Autora.

Por meio do difratograma (figura 10), é possível verificar a predominância de hidróxido de cálcio na amostra. Esse resultado era esperado, uma vez que, no preparo da solução gel, a reação que ocorre entre o nitrato de cálcio e o hidróxido de sódio, é de dupla troca, como mostra a equação a seguir.



Os picos de difração de Ca(OH)_2 identificados, são consistentes com a estrutura padrão de Ca(OH)_2 (Match!, cartão nº 96 – 702 – 0139) com fase cristalina trigonal e parâmetros de rede ($a = 3,59247\text{ \AA}$, e $c = 4,90820\text{ \AA}$).

Com similaridade com o estudo de Mirghiasi *et al.* (2014), foi identificado pico de carbonato de cálcio (CaCO_3), no qual, apresenta estrutura padrão de CaCO_3 (Match!, cartão nº 96 – 702 – 2028) com fase cristalina trigonal e parâmetros de rede ($a = 4,99150\text{ \AA}$ e $c = 17,08800\text{ \AA}$).

Como a atmosfera não foi controlada no momento da síntese, é possível, assim como relatado na análise termogravimétrica (TGA), que a formação dessa impureza possa ter ocorrido por meio da carbonização entre o Ca(OH)_2 e dióxido de carbono (CO_2) atmosférico, devido ao fato dessa reação ocorrer de forma muito rápida.

A figura 11 exemplifica o difratograma de raios – X de CaO sintetizado por meio da técnica de decomposição térmica, calcinado a 800 °C. Todos os picos de CaO identificados são similares aos picos de óxido de cálcio identificados por Tang *et al.*, (2008) e Safaei-ghomi; Ghasemzadeh; Mehrabi (2013).

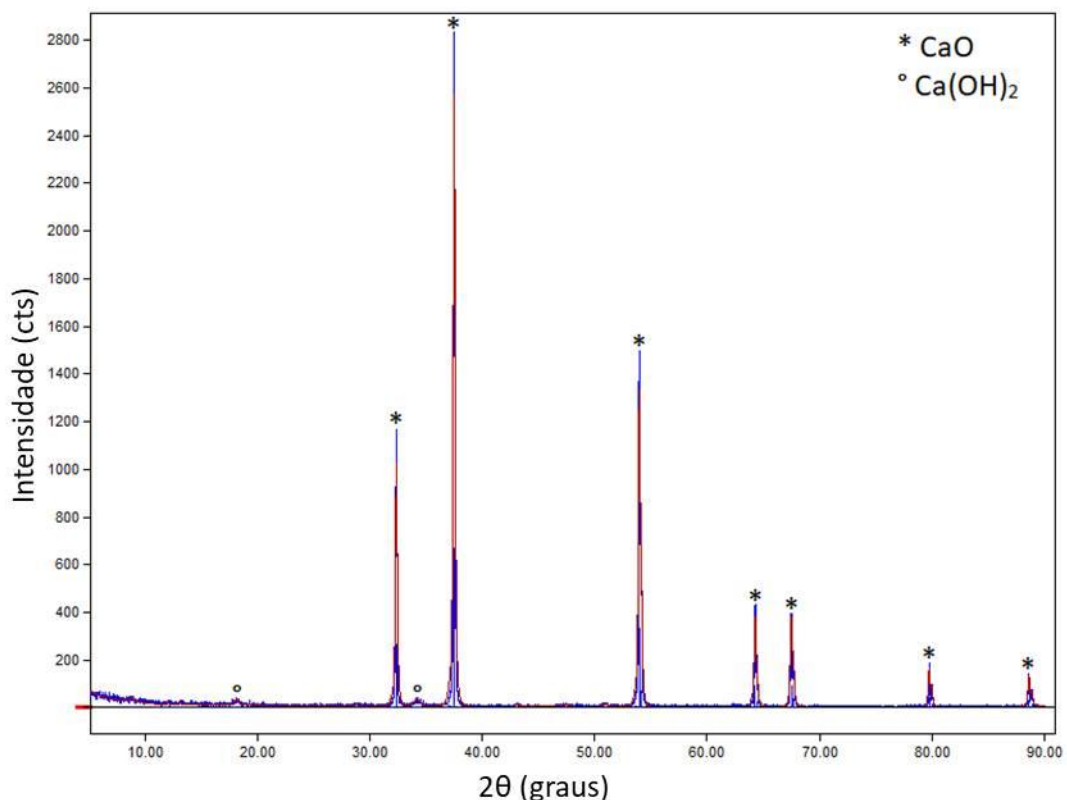


Figura 11 – Difratograma de raios – X da amostra de CaO, após a calcinação a 800 °C.
Fonte: Autora.

Após o tratamento térmico, o hidróxido de cálcio se transformou em óxido de cálcio, sendo que picos do óxido se equivalem aos picos padrões do CaO (Match!, cartão nº 96 – 101 – 1095) com estrutura cubica e parâmetro de rede ($a = 4,81200 \text{ \AA}$).

Os picos característicos são bem intensos e estreitos, o que indica uma estrutura de natureza cristalina. Porém, a síntese não ocorreu de forma totalmente satisfatória. Pois, foram identificados dois picos de baixa intensidade de hidróxido de cálcio, determinados pelo pico padrão de Ca(OH)_2 (Match!, cartão nº 96 – 702 – 0139) com fase cristalina trigonal com parâmetros de rede ($a = 3,59247 \text{ \AA}$ e $c = 4,90820 \text{ \AA}$).

É possível que a presença da outra fase no material tenha ocorrido pela hidratação do óxido de cálcio, por meio da absorção da umidade do ar, ou o tempo e a temperatura da calcinação que não foram suficientes para decompor todo o material para óxido.

O difratograma do óxido de cálcio promovido por lítio, sintetizado pela técnica de impregnação úmida, calcinado a 800 °C (CaO + Li), utilizando o precursor o óxido de cálcio obtido pela técnica de decomposição térmica, é exibido na figura 12.

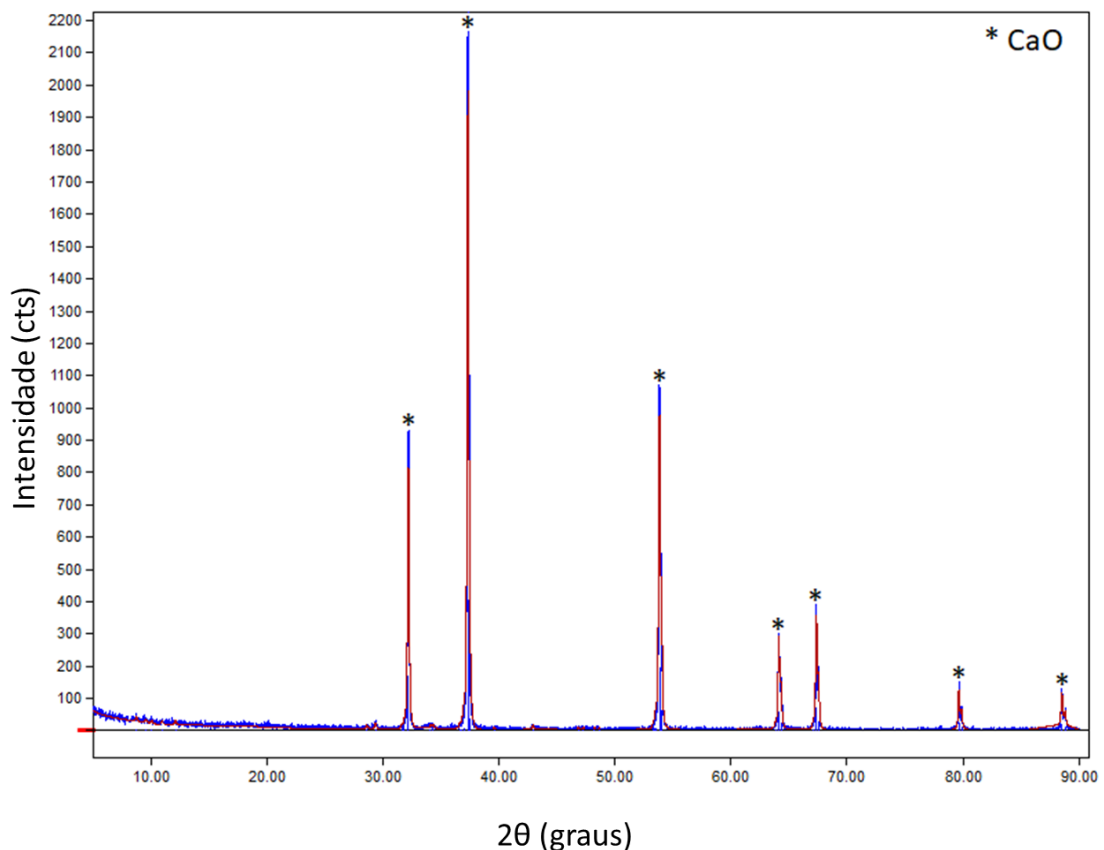


Figura 12 – Difratograma de raios – X da amostra de CaO + Li, após a calcinação a 800 °C.
Fonte: Autora.

Todos os picos identificados são caracterizados como óxido de cálcio padrão (Match!, cartão nº 96 – 900 – 6713) com estrutura cúbica e parâmetro de rede ($a = 4,81100 \text{ \AA}$). Todos os picos de CaO são equivalentes aos picos identificados no difratograma anterior. Como não foi identificada nenhuma outra fase na amostra, é possível que todo o lítio esteja dopado na estrutura do material.

O difratograma do CaO promovido por lítio, sintetizado pelos mesmos procedimentos descritos para a síntese de óxido de cálcio, com exceção da adição do lítio (CaOLi), está ilustrado na figura 13.

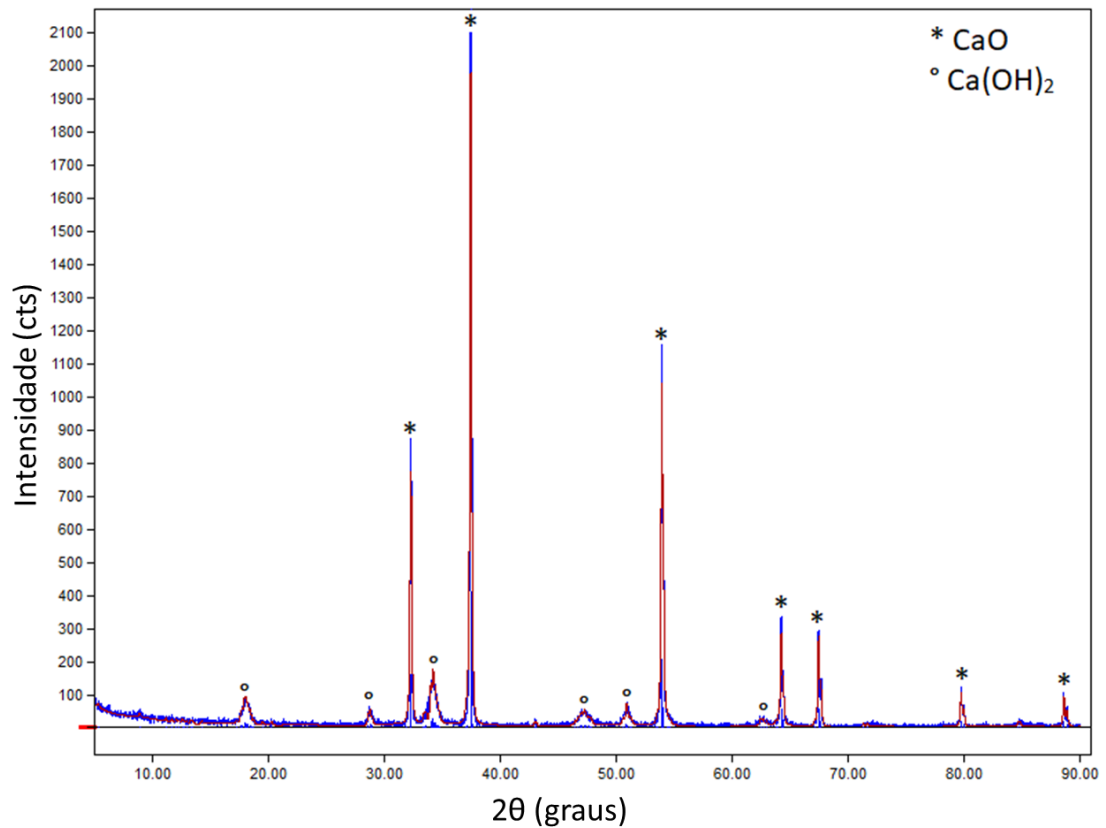


Figura 13 – Difratograma de raios – X da amostra de CaOLi, após a calcinação a 800 °C.
Fonte: Autora.

Foram identificados picos de óxido de cálcio caracterizado com os picos padrões (Match!, cartão nº 96 – 101 – 1096) com estrutura cristalina cúbica e parâmetro de rede ($a = 4,80500 \text{ \AA}$). Todavia, a síntese não ocorreu de forma satisfatória. Pois, foram identificados vários picos de baixa intensidade característicos de Ca(OH)_2 padrão (Match!, cartão nº 96 – 100 - 0046) com fase cristalina trigonal e parâmetros de rede ($a = 3,58620 \text{ \AA}$ e $c = 4,88010 \text{ \AA}$).

A presença da segunda fase no material pode ter ocorrido devido à hidratação do CaO, ou ao tempo e ou à temperatura de calcinação não foram suficientes para decompor todo o hidróxido em óxido, como nos outros casos. É possível que esse diferencial tenha ocorrido, por causa da presença do nitrato de lítio logo no início do preparo do material.

Para fins de se obter nanopartículas de óxido de cálcio promovido por lítio por meio da técnica de decomposição térmica, com alto teor de pureza, foi feito uma nova síntese para esse material com uma temperatura de calcinação de 1000 °C.

A figura 14 expõe o difratograma do óxido de cálcio promovido por lítio após a etapa de calcinação de 1000 °C (CaOLi – 1000).

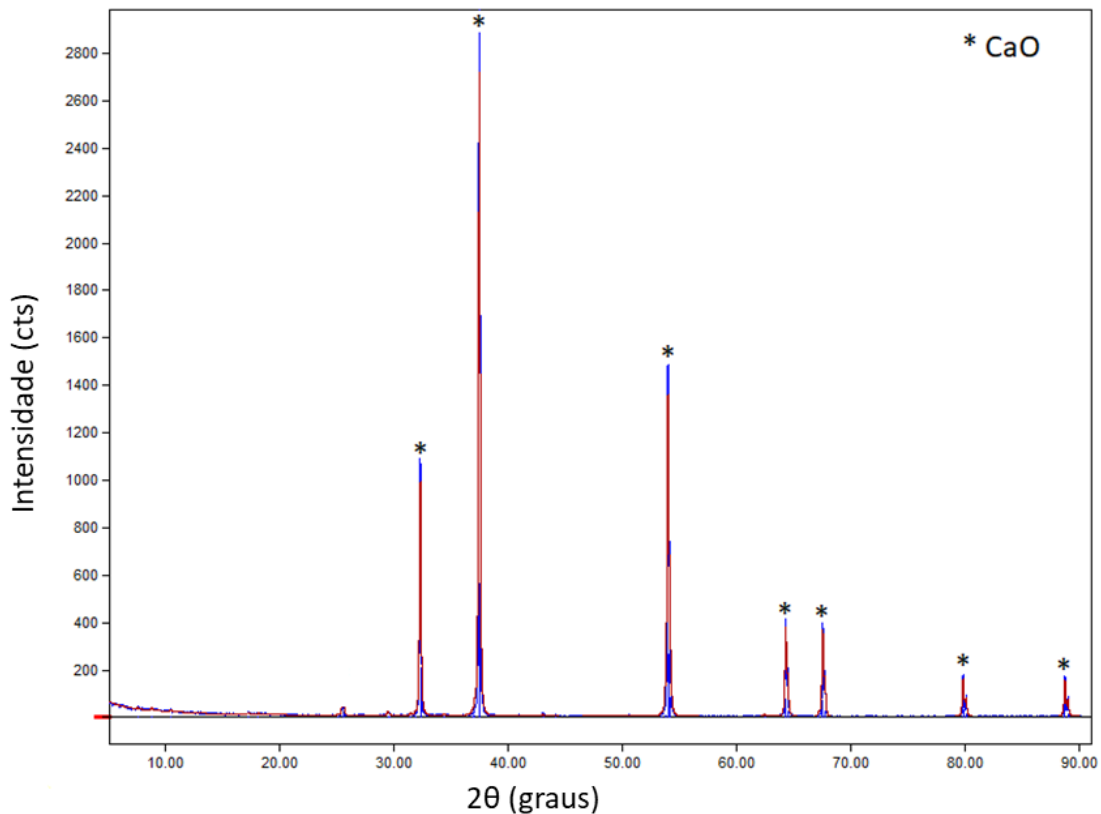


Figura 14 – Difratoograma de raios – X da amostra de CaOLi, após a calcinação a 1000 °C.
Fonte: Autora.

Todos os picos foram identificados como pico padrão de CaO (Match!, cartão n° 96 – 101 – 1096) com estrutura cristalina cúbica e parâmetro de rede ($a = 4,80500 \text{ \AA}$) e são os mesmos identificados pelos difratogramas anteriores.

Como não foi encontrada nenhuma outra fase no material, pode ser uma evidência que os íons de lítio estão substituindo os íons de cálcio na rede cristalina e, dessa forma, presentes como dopantes.

Com base nos difratogramas, o óxido de cálcio (CaO), o óxido de cálcio promovida por lítio sintetizada por impregnação úmida (CaO + Li) e o óxido de cálcio promovido por lítio sintetizada por decomposição térmica, com o tratamento térmico de 1000 °C (CaOLi – 1000), foram selecionados para serem aplicados nos testes catalíticos para a síntese de biodiesel, por apresentarem um teor de pureza maior.

A partir dos difratogramas desses materiais, foram determinadas as estruturas cristalinas das nanopartículas, por meio do cálculo do coeficiente entre os valores de $\text{sen}^2\theta$ dos picos correspondentes às duas primeiras famílias de planos difratores, conforme exhibe a equação 5.

$$\frac{\text{sen}^2\theta_A}{\text{sen}^2\theta_B} = \text{coeficiente} \quad (5)$$

Os valores dos coeficientes para os nanocatalisadores de CaO, CaO + Li e CaOLi, foram 0,75; 0,80 e 0,80, respectivamente. O que indica que as células unitárias das amostras possuem estrutura cúbica de face centrada (CFC).

Com a determinação da estrutura cristalina das amostras, foi possível encontrar os valores dos parâmetros de rede, utilizando a equação 6. Sendo que, o comprimento de onda emitido pelo tubo de raios – X é representado por λ , e os índices de Miller, cujos valores para o primeiro plano difrator são {1 1 1}, estão representados por h, k e l.

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\text{sen}\theta} \quad (6)$$

Além disso, foi determinado o tamanho médio dos cristalitos (T_c), por meio da equação 6, em que B representa a largura do pico de difração à sua altura média, o volume de célula unitária (V), e o comprimento de ligação Ca-O (L), isto é, a distância entre os núcleos desses átomos quando ligados (SINGHAL *et al.*, 2012), aplicando as equações 7, 8 e 9, respectivamente. Tais resultados podem ser observados na tabela 2.

$$V = 0,866 * a^2 * c \quad (7)$$

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3}\right) + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (8)$$

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0,25 \quad (9)$$

Tabela 2 – Tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede, volume e comprimento de ligação Ca-O das amostras de óxido de cálcio puro e promovido com lítio.

AMOTRAS	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO	PARÂMETROS DE REDE				VOLUME	COMPRIMENTO DA LIGAÇÃO Ca-O
		Å					
	nm	a	b	c	u	Å	Å
CaO	0,41	4,80	4,16	2,93	1,14	58,46	3,35
CaO + Li	0,51	4,76	4,17	2,96	1,11	58,08	3,29
CaOLi	1,14	4,76	4,17	2,96	1,11	58,08	3,29

Fonte: Autora.

Conforme exibido na tabela 2, o tamanho médio de cristalito aumentou com a adição de lítio no material. É possível, que esse aumento esteja relacionado a variações das condições operacionais de síntese e manipulação do nanomaterial.

Os parâmetros de rede, volume e comprimento da ligação Ca-O das amostras, apresentam valores aproximados. Isso indica, que os íons lítio presentes na estrutura cristalina do óxido de cálcio como dopantes, não alteraram a estrutura do material.

5.1.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para verificar a pureza química das amostras. Desse modo, os espectros de FTIR do CaO, do CaO + Li e do CaOLi, estão ilustrados nas figuras 21, 22 e 23, respectivamente.

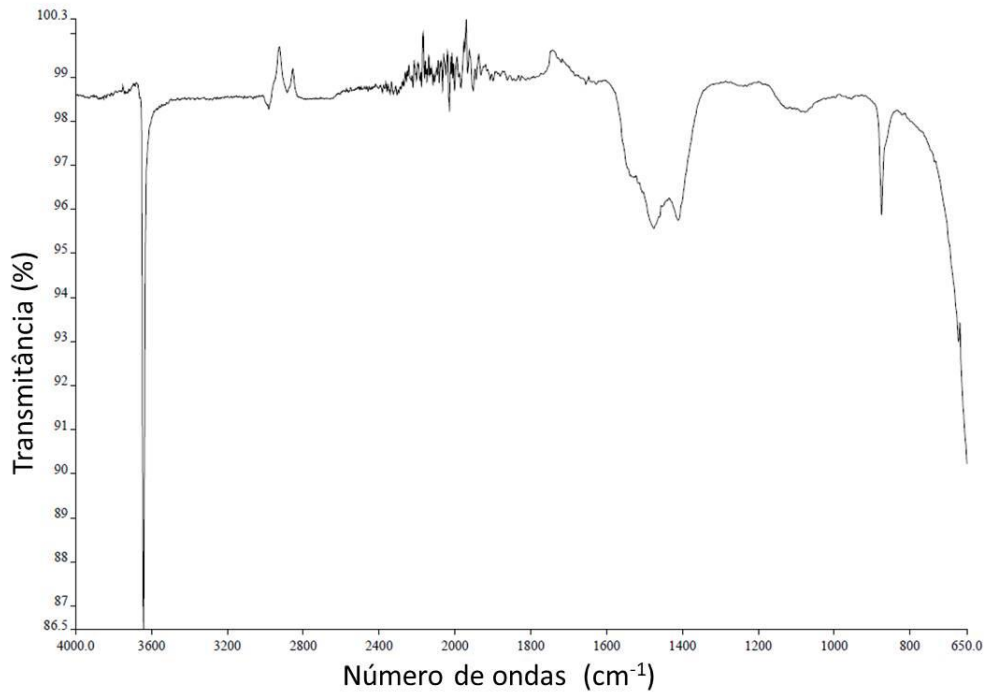


Figura 15 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a calcinação a 800 °C.

Fonte: Autora.

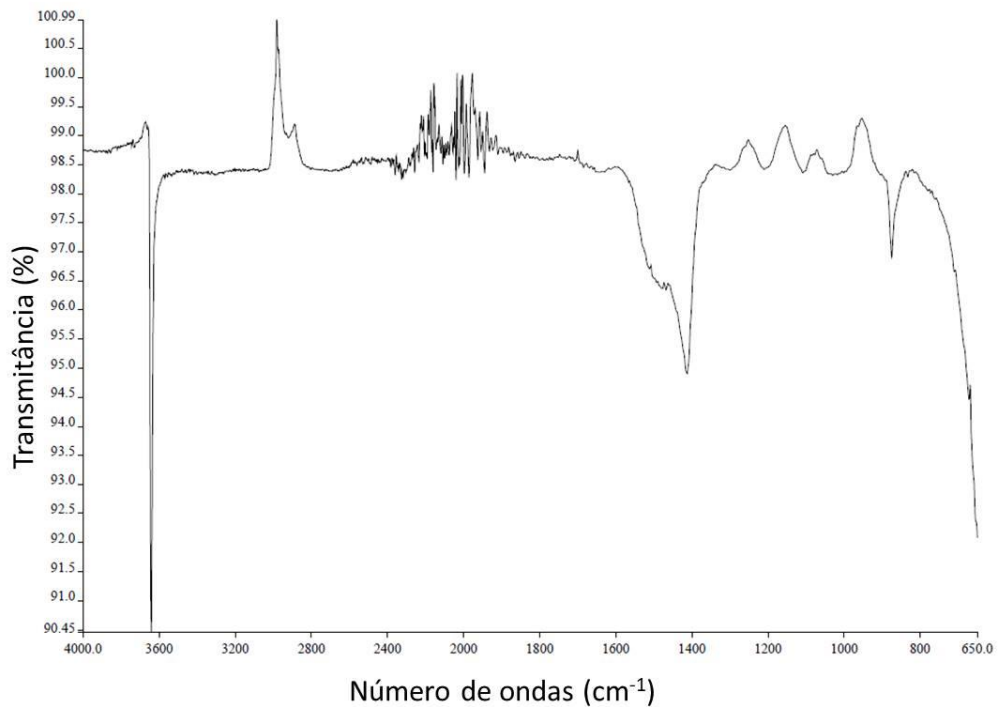


Figura 16 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO promovido por lítio, sintetizado pela técnica de impregnação úmida, após a calcinação a 800 °C.

Fonte Autora.

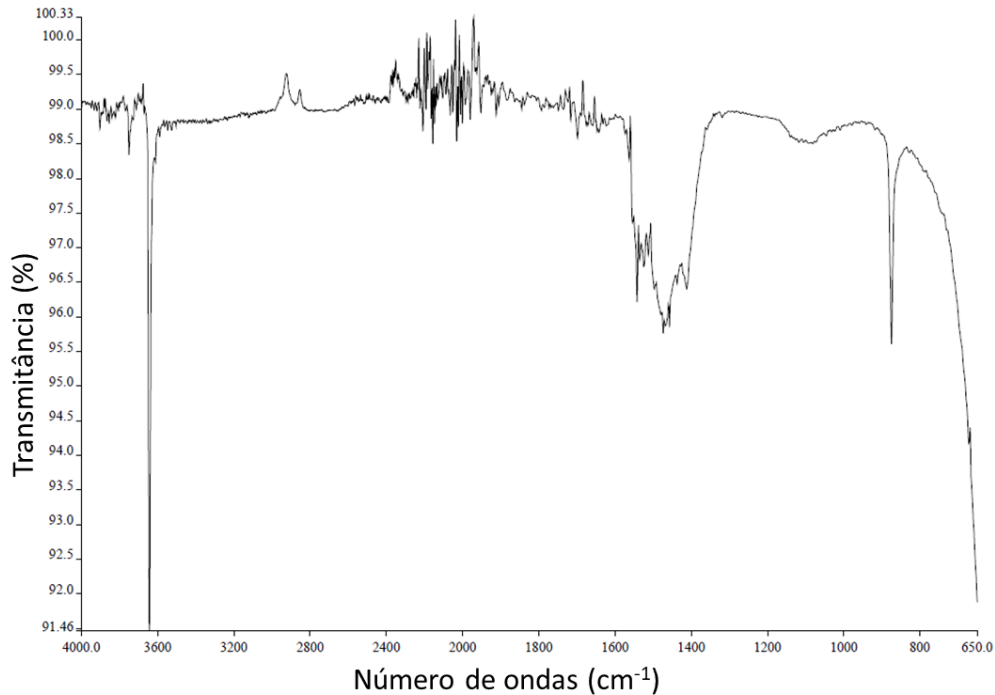


Figura 17 – Espectro de infravermelho da amostra de CaO promovido por lítio, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a calcinação a 1000 °C.

Fonte: Autora.

Os perfis dos espectros de FTIR das amostras apresentam similaridade com os espectros relatados por Gupta & Agarwal, 2016, Safaei-ghomi; Ghasemzadeh; Mehrabi (2013), Mirghiasi, *et al.* (2014), Roy & Bhattacharya (2011) e Reddy, A. N. R. *et al.* (2017).

As bandas intensas, localizadas em torno de 3640 cm^{-1} , e as bandas de baixa intensidade, em tornos de 3000 cm^{-1} , são atribuídas à vibração de estiramento O-H. Provavelmente, a presença dessa fase nas amostras ocorreu devido à hidratação do óxido de cálcio, por meio da absorção da umidade do ar, ou de moléculas de água na superfície externa da amostra durante o manuseio para registrar o espectro.

Já a banda ampla em torno de $1400\text{ a }1500\text{ cm}^{-1}$, bem como as bandas fracas localizada nas proximidades de $1200\text{ a }870\text{ cm}^{-1}$, indica a ligação de C-O relacionado à carbonatação das nanopartículas. Devido, a absorção de dióxido de carbono, presente no ar atmosférico.

As bandas de alta intensidade que apareceu em torno de 650 cm^{-1} estão relacionadas à vibração identificada da ligação de Ca-O. Dessa maneira, a análise de FTIR teria que ser feita com uma faixa de número de ondas mais ampla, para poder identificar todas as bandas que correspondem a essas ligações.

Como não foi detectado nenhuma vibração que corresponda a presença de lítio nas amostras de CaO + Li e CaOLi. É plausível, que os íons de lítio estejam atuando como dopantes na estrutura cristalina do óxido de cálcio.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível obter as imagens ilustradas nas figuras 18, 19 e 20, que correspondem às amostras de CaO e CaO promovido por lítio com ampliação a 200x e 5000x.

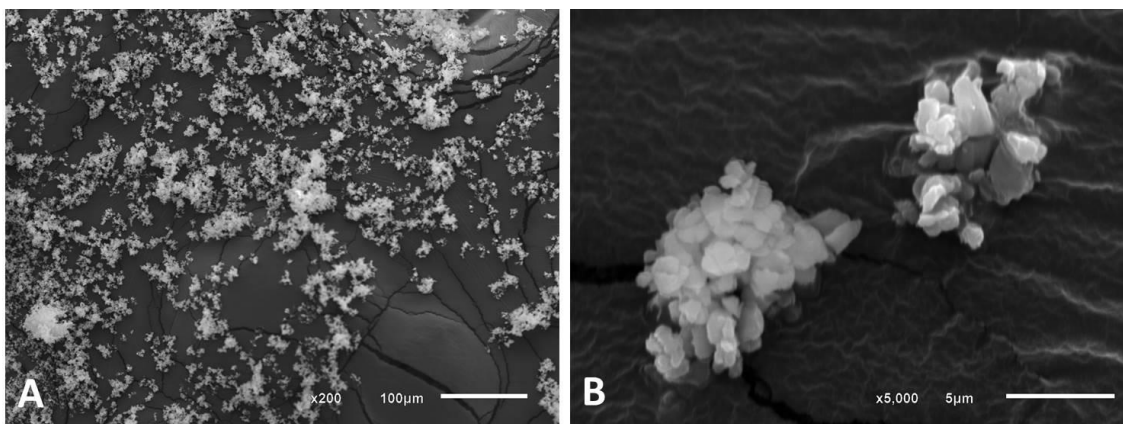


Figura 18 – Imagem obtida por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x, da amostra de CaO, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a etapa de calcinação a 800 °C.

Fonte: Autora.

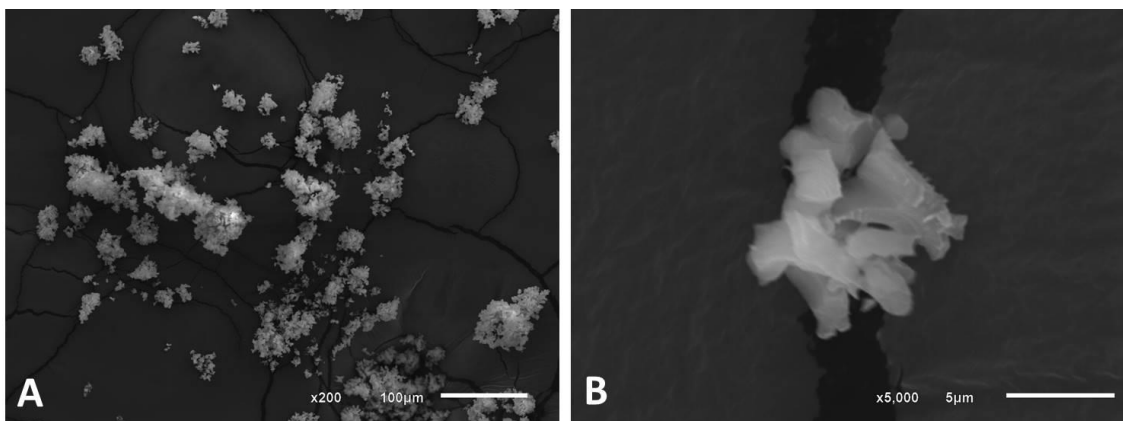


Figura 19 – Imagem obtida por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x, da amostra de CaO promovida por lítio, sintetizado pela técnica de impregnação úmida, após a etapa de calcinação a 800 °C.

Fonte: Autora.

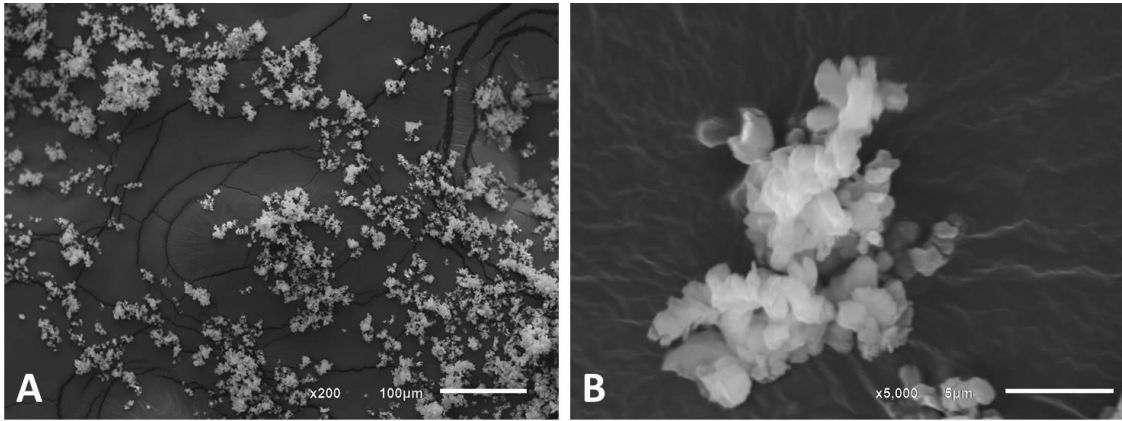


Figura 20 – Imagem obtida por MEV (a) ampliação a 200x e (b) ampliação a 5000x da amostra de CaO promovida por lítio, sintetizado pela técnica de decomposição térmica, após a etapa de calcinação a 1000 °C.
Fonte: Autora.

Observa-se a formação de agrupamentos em ambas as amostras, com *clusters* com ordem de grandeza inferior a 5 μm . Esse efeito é consequência do tratamento térmico que as amostras foram submetidas. Sendo que, a amostra de CaO promovida por lítio sintetizada pela técnica de impregnação úmida, encontra-se mais aglutinada do que a demais.

Provavelmente, esse maior agrupamento ocorreu no momento da síntese, a solução pasta, formada entre a solução aquosa de nanopartículas de CaO e a solução aquosa de LiNO_3 , não foi submetida a etapa de filtração, aplicando diretamente ao tratamento térmico.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas apresentam similaridade com as imagens de MEV relatadas por Kumar & Ali, (2011). Logo, exibem a mesma morfologia com formação esférica.

5.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Almejando determinar o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas, assim como, o formato e a distribuição da mesma, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi aplicada. As figuras 15, 16 e 17 exibem as imagens obtidas por MET das nanopartículas de CaO, CaO + Li e CaOLi.

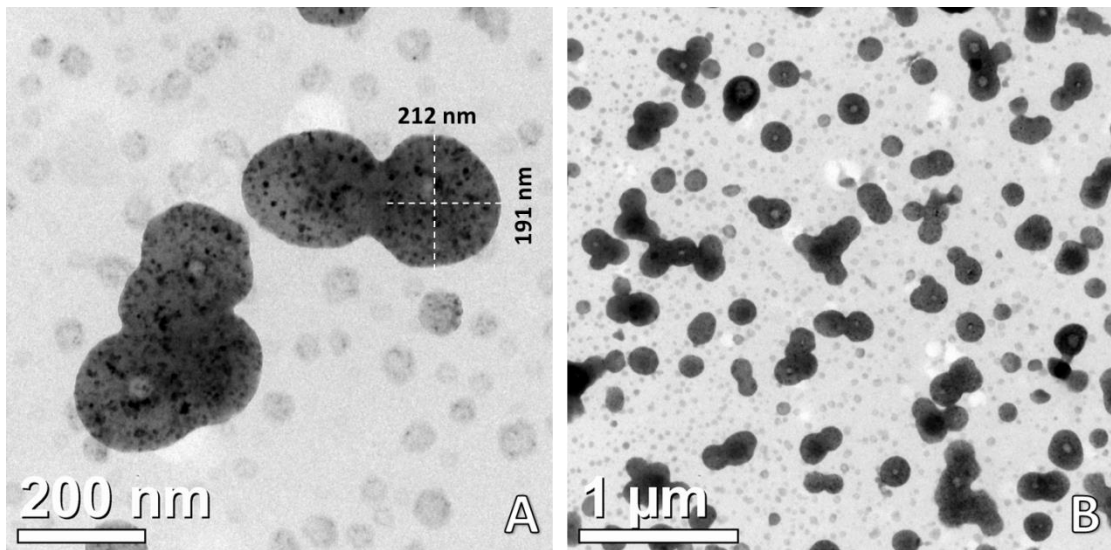


Figura 21 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaO após o processo de calcinação a 800 °C.

Fonte: Autora.

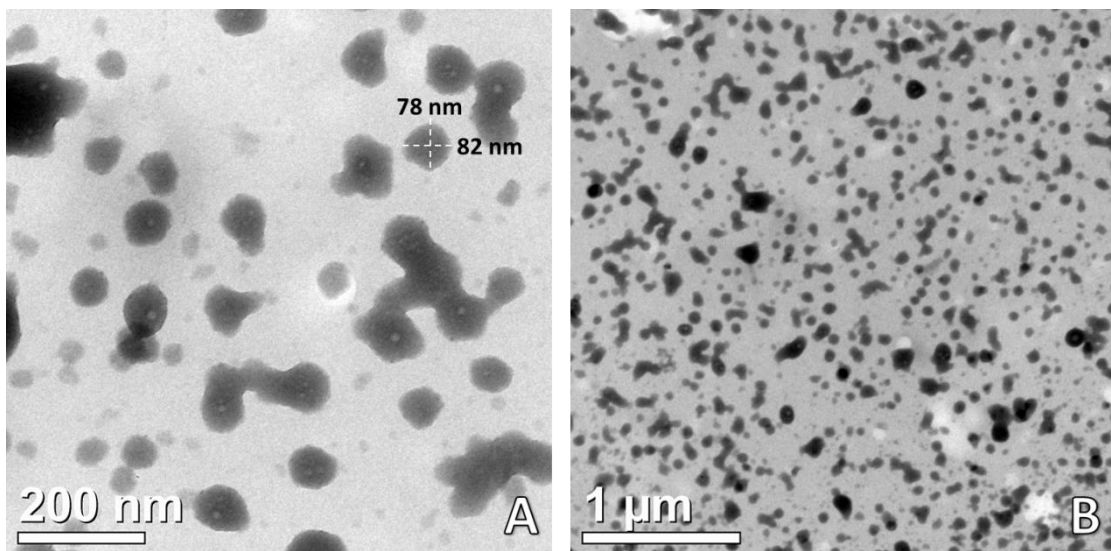


Figura 22 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaO + Li após o processo de calcinação a 800 °C.

Fonte: Autora.

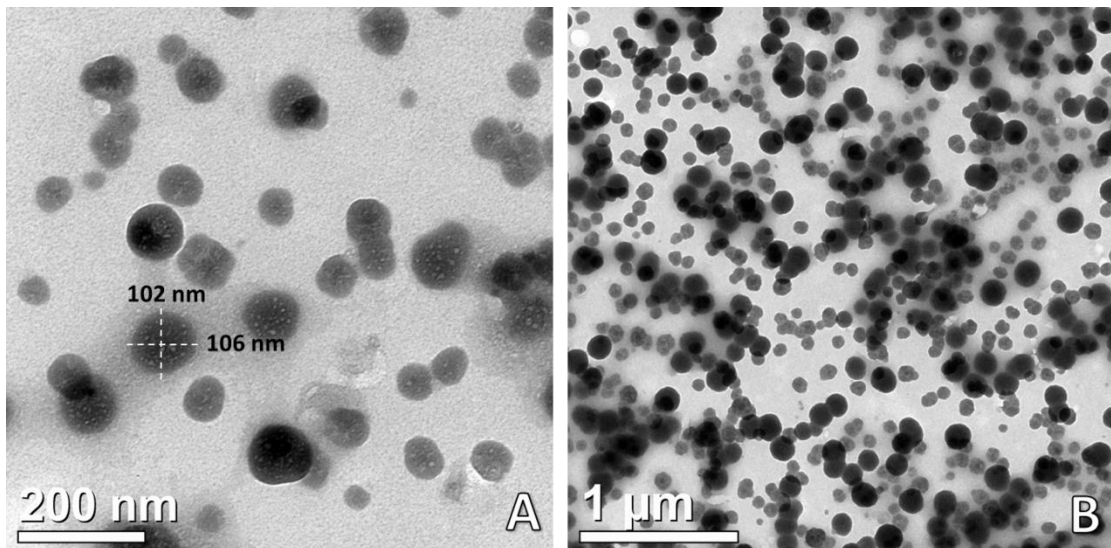


Figura 23 – Imagens obtidas por MET da amostra de nanopartículas de CaOLi após o processo de calcinação a 1000 °C.
Fonte: Autora.

Por meio do software livre *ImageJ*®, foi possível determinar as dimensões das partículas maiores e menos aglomeradas presentes nas imagens. Desse modo, a nanopartícula de CaO, CaO + Li e CaOLi apresentam um comprimento menor e igual a 191, 78 e 106 nm, e largura menor igual a 212, 78 e 102 nm, respectivamente.

Em ambos os casos observa-se a formação de *clusters*. Isso acontece devido ao método de síntese, que possibilita a aglomeração das partículas durante seu crescimento em solução. Em conformidade com os resultados do MEV, todas as nanopartículas apresentam morfologia esférica.

O tamanho das partículas, assim como, a morfologia e distribuição das mesmas apresentam similaridade com os estudos de Kaur & Ali (2011), Tang *et al.* (2008) e Mirghiasi *et al.* (2013). Com um diferencial para o dimensionamento das nanopartículas de CaO sintetizada por Tang *et al.* (2008), que conseguiu obter um tamanho médio de 14 nm.

Como as nanopartículas não foram submetidas ao banho ultrassom para essa análise, é possível, que o tamanho das partículas possa ter atingido um tamanho inferior aos resultados obtidos.

5.2. Determinação do Biodiesel

5.2.1. Determinação de umidade do biodiesel

A tabela 3 exibe o teor de umidade dos biodieseis após a etapa de purificação, descrita no item 4.4.1. Desse modo, o procedimento foi executado com êxito. Pois, o teor de umidade foi inferior a 2% para todos os combustíveis. Sendo que, para os biodieseis B – CaO + Li foi necessário repetir o processo de purificação mais de uma vez para obter esse resultado.

Tabela 3 – Teor de umidade do biodiesel.

BIODIESEL	TEOR DE UMIDADE		
	%		
	CICLO REACIONAL		
	1º	2º	3º
B - CaO	1,84	1,55	1,56
B - CaO + Li	1,71	1,24	1,15
B CaOLi	1,80	1,72	1,35

Fonte: Autora.

5.2.2. Determinação qualitativa do biodiesel

A técnica de cromatografia em camada delgada foi empregada com o objetivo de verificar, de forma rápida e eficiente, a conversão de óleo em ésteres, durante os testes de atividade e reutilização dos catalisadores. Desse modo, foram coletadas alíquotas a cada hora de reação, almejando monitorar a cinética da reação para todos os ciclos reacionais realizados nessa pesquisa.

As figuras 24, 25 e 26, ilustram o monitoramento cinético da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando o catalisador CaO, CaO + Li e CaOLi, para cada ciclo reacional, por cromatografia de camada delgada.

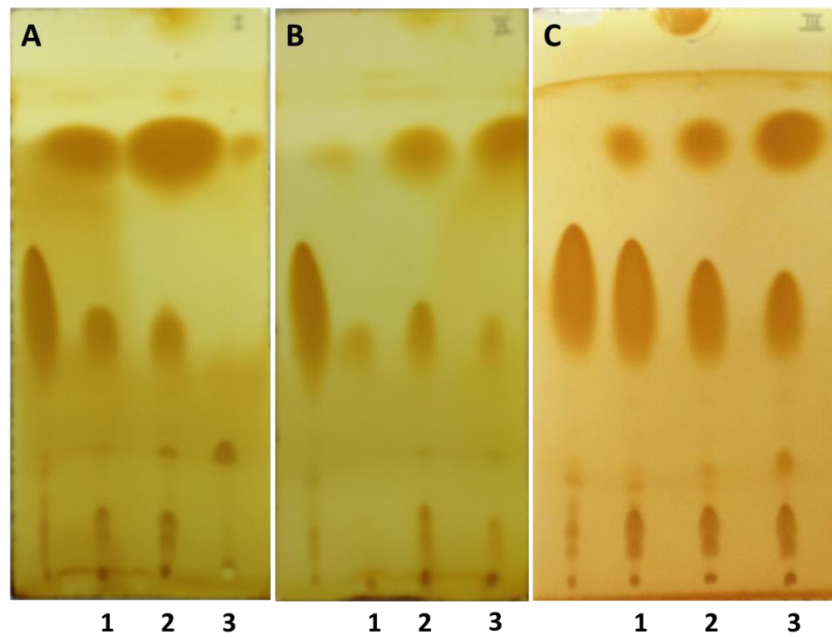


Figura 24 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaO (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.

Fonte: Autora.

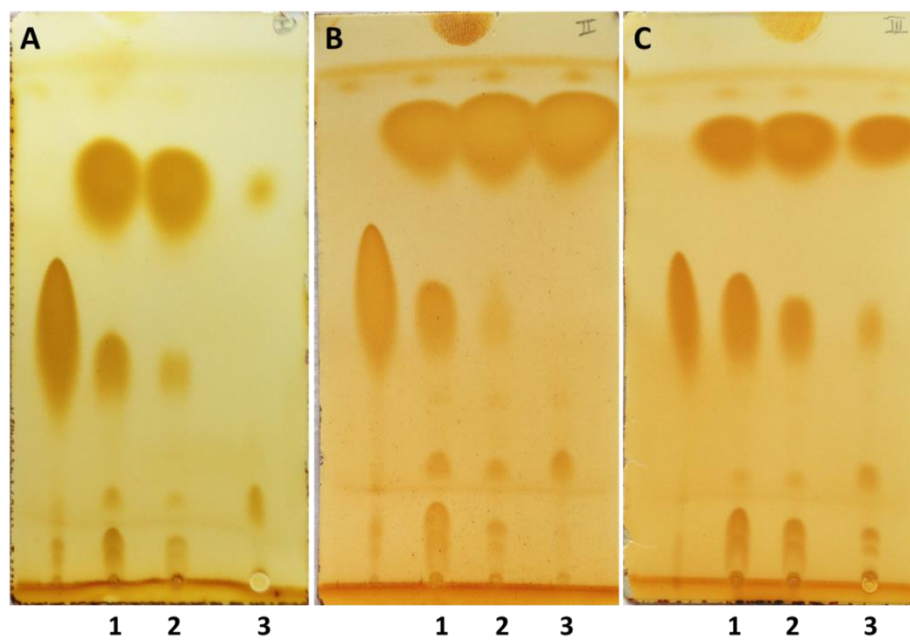


Figura 25 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaO + Li (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.

Fonte: Autora.

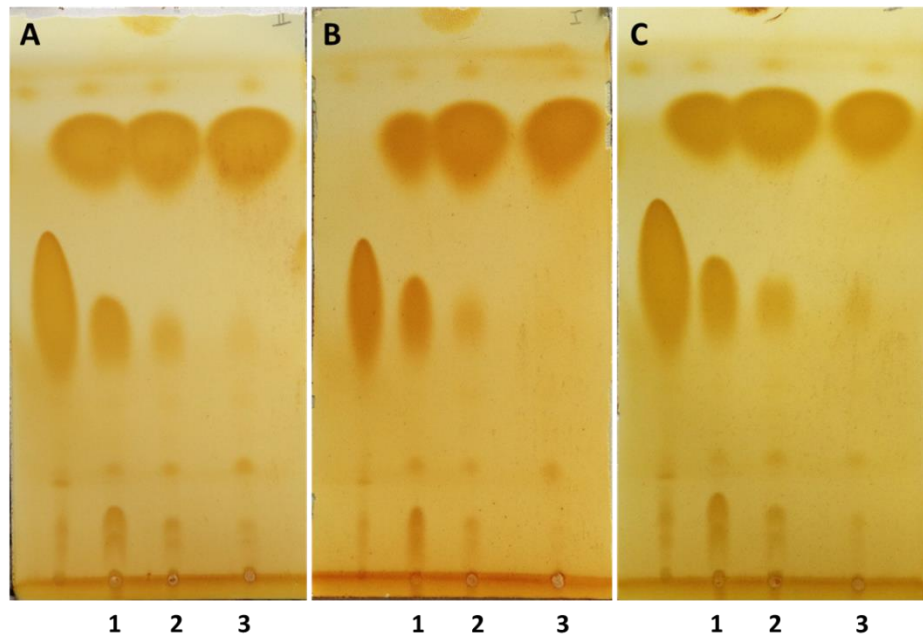


Figura 26 – Cinética da transesterificação utilizando o catalisador CaOLi (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional, (1) tempo reacional de 1 hora, (2) tempo reacional de 2 horas e (3) tempo reacional de 3 horas.

Fonte: Autora.

Para o primeiro ciclo reacional, a reação ocorreu de forma satisfatória, uma vez que, foi observada a formação de ésteres na região característica do mesmo na placa cromatográfica, em uma hora de reação em todos os casos. Porém, a conversão em óleo para biodiesel só foi completa em 3 horas de reação.

Qualitativamente, pode-se dizer que a seletividade para o biodiesel e a atividade catalítica do catalisador CaO + Li e CaOLi ocorreu de forma eficiente para o segundo ciclo reacional. Pois, as placas cromatográficas apresentaram perfis semelhantes aos das placas do primeiro ciclo reacional. Para o catalisador CaO, não houve o desaparecimento total da mancha na região específica de triglicerídeos.

No terceiro ciclo reacional, a reação de transesterificação não houve uma conversão completa de triglicerídeos em ésteres, em ambos os casos. Entretanto, qualitativamente o catalisador CaO apresentou o pior desempenho catalítico, pois, a mancha característica de triglicerídeo é bem mais definida nítida em comparação com a placa do catalisador CaO + Li e CaOLi.

Provavelmente, o catalisador CaO apresentou um pior desempenho catalítico, devido ocorrência de lixiviação do material. Desse modo, a adição do lítio no material, apresentou um melhoramento na estabilidade do catalisador, uma vez que, os perfis das placas cromatográficas ficaram parecidos em todos os casos.

5.2.3. Determinação quantitativa do biodiesel

A tabela 4 exibe o rendimento do biodiesel purificado, produzido a partir do teste de atividade catalítica e reutilização do catalisador óxido de cálcio (CaO), óxido de cálcio promovido por lítio sintetizado por impregnação úmida (CaO + Li) e óxido de cálcio promovido por lítio sintetizado por decomposição térmica (CaOLi).

Tabela 4 – Rendimento do biodiesel.

BIODIESEL	RENDIMENTO		
	%		
	CICLO REACIONAL		
	1º	2º	3º
B - CaO	66,75	56,33	51,67
B - CaO + Li	66,94	65,5	61,91
B - CaOLi	70,09	65,09	65,09

Fonte: Autora.

Por meio da tabela 4, observa – se que o rendimento do biodiesel de soja, utilizando o catalisador CaO, foi o que teve o maior declínio em seus sucessivos ciclos reacionais. É possível que essa maior queda do rendimento, possa ter ocorrido, devido à desativação do catalisador por meio da lixiviação do material.

Além disso, foi possível verificar que os maiores rendimentos em biodiesel foram obtidos com os catalisadores de CaO promovido por lítio. Dessa maneira, a adição do lítio no nanocatalisador, proporcionou uma maior estabilidade, atividade no material, além de uma maior seletividade em biodiesel.

5.2.4. Determinação da lixiviação do cálcio no biodiesel

Após a decantação, foi coletada uma amostra de biodiesel para verificar o cálcio lixiviado. Desse modo, a tabela 5 mostra o teor de cálcio encontrado no biodiesel obtido por meio dos testes de atividade catalítica e reutilização dos catalisadores.

Tabela 5 – Teor de cálcio do biodiesel.

BODIESEL	TEOR DE CÁLCIO			TEOR DE CÁLCIO (ANP)
	mg/Kg			
	CICLO REACIONAL			
	1º	2º	3º	mg/Kg (Limite)
B - CaO	81,17	1127,94	1410,81	5
B - CaO + Li	404,09	886,89	991,49	
B - CaOLi	403,65	444,66	606,35	

Fonte: Autora.

Provavelmente, a presença do lítio na estrutura do nanocatalisador de CaO aumentou a estabilidade do mesmo, uma vez que, o teor de cálcio determinado no biodiesel foi menor, com exceção do B – CaO do primeiro ciclo. Sendo que, o catalisador CaOLi se destaca, por apresentar o menor valor e manter uma certa estabilidade de cálcio lixiviado nos biodieseis obtidos em seus sucessivos ciclos reacionais.

Como observado na tabela 4, todos os biodieseis apresentaram um alto teor de cálcio, sendo superior a especificação estabelecida pela Resolução ANP nº 45 (ANP, 2014). Porém, esses valores são menores do que encontrado por Kouzu *et al.* (2008), que estudou o uso de catalisadores heterogêneos de óxido de cálcio, obtidos por meio da calcinação do carbonato de cálcio.

5.3. Análise por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H)

A técnica de RMN ^1H foi usada para determinar a composição química, dos biodieseis obtidos, a partir dos testes de atividade catalítica, e reutilização dos catalisadores. As figuras de 27 a 35 ilustram os espectros para a síntese de biodiesel de óleo de soja, utilizando os catalisadores CaO, CaO + Li e CaOLi.

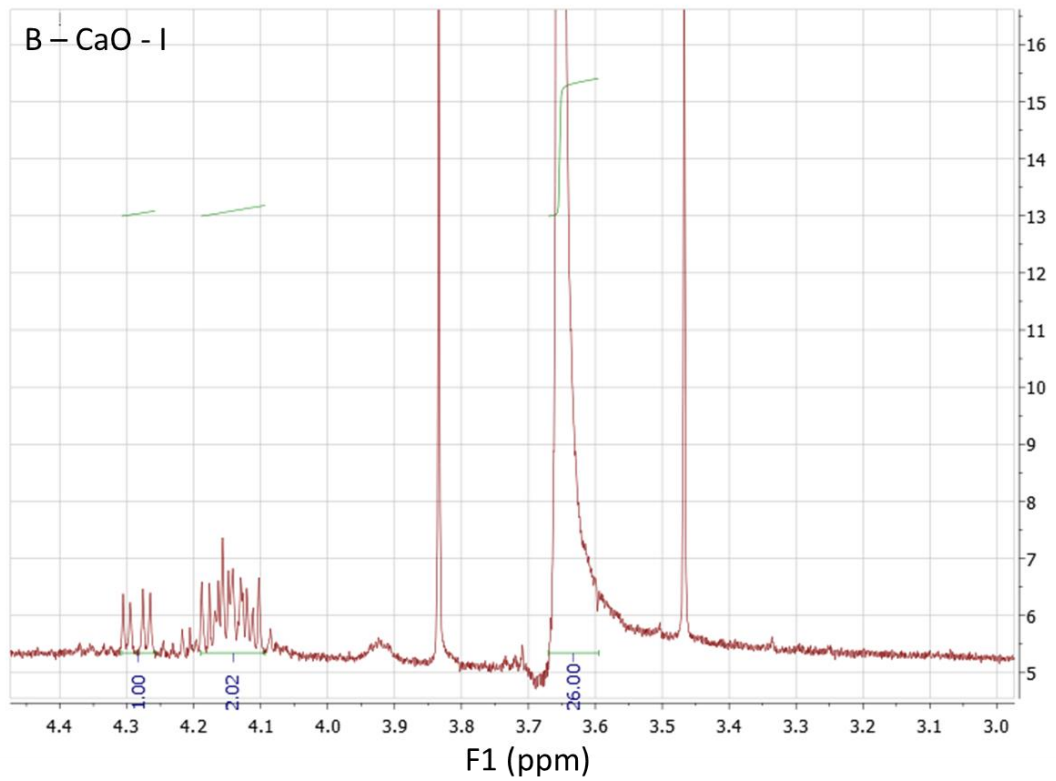


Figura 27 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu primeiro ciclo reacional.
Fonte: Autora.

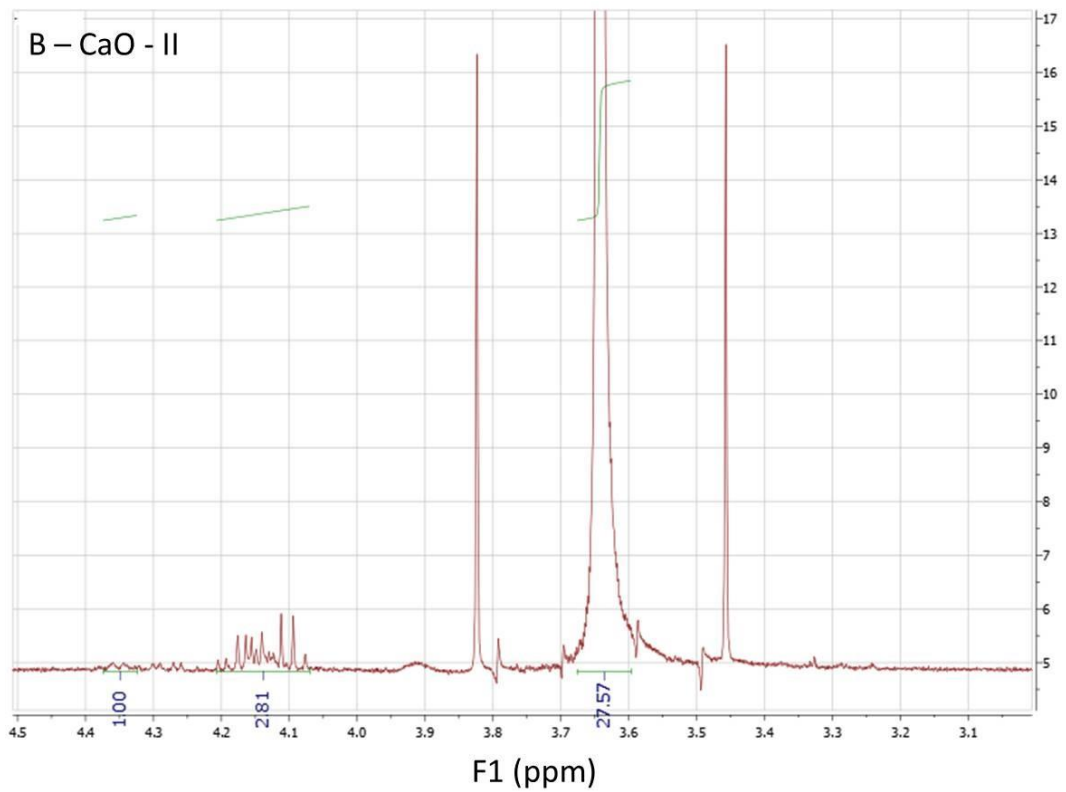


Figura 28 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu segundo ciclo reacional.
Fonte: Autora.

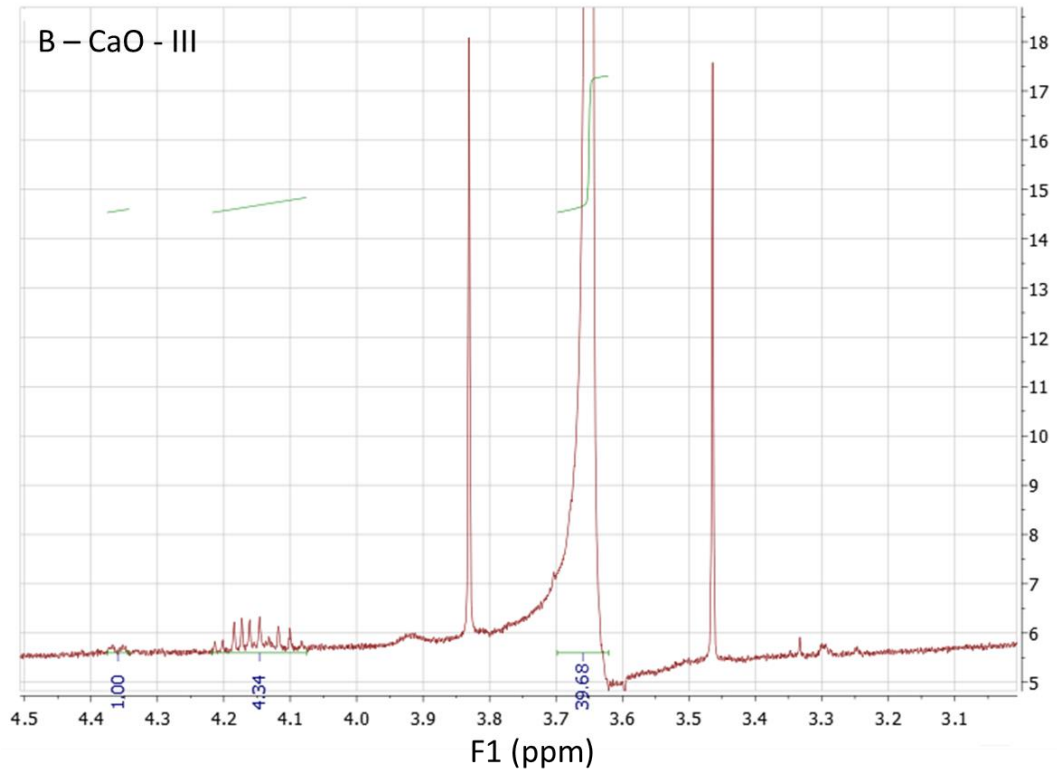


Figura 29 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO em seu terceiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

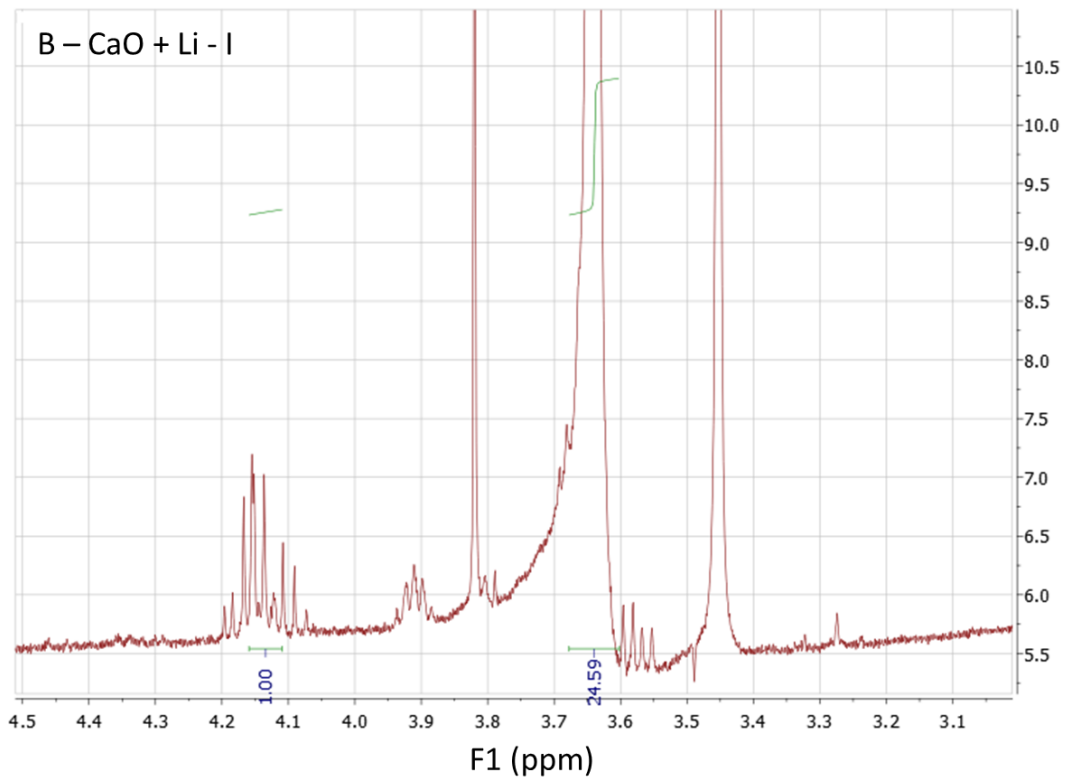


Figura 30 - Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO + Li em seu primeiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

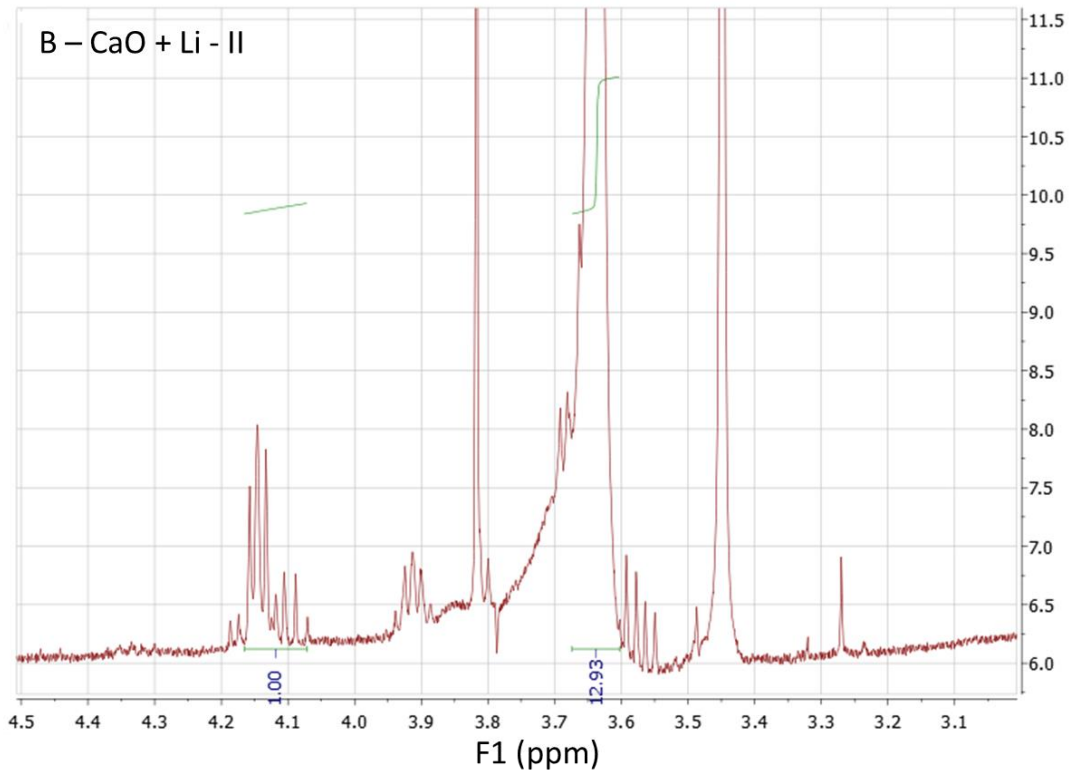


Figura 31 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO + Li em seu segundo ciclo reacional.

Fonte: Autora.

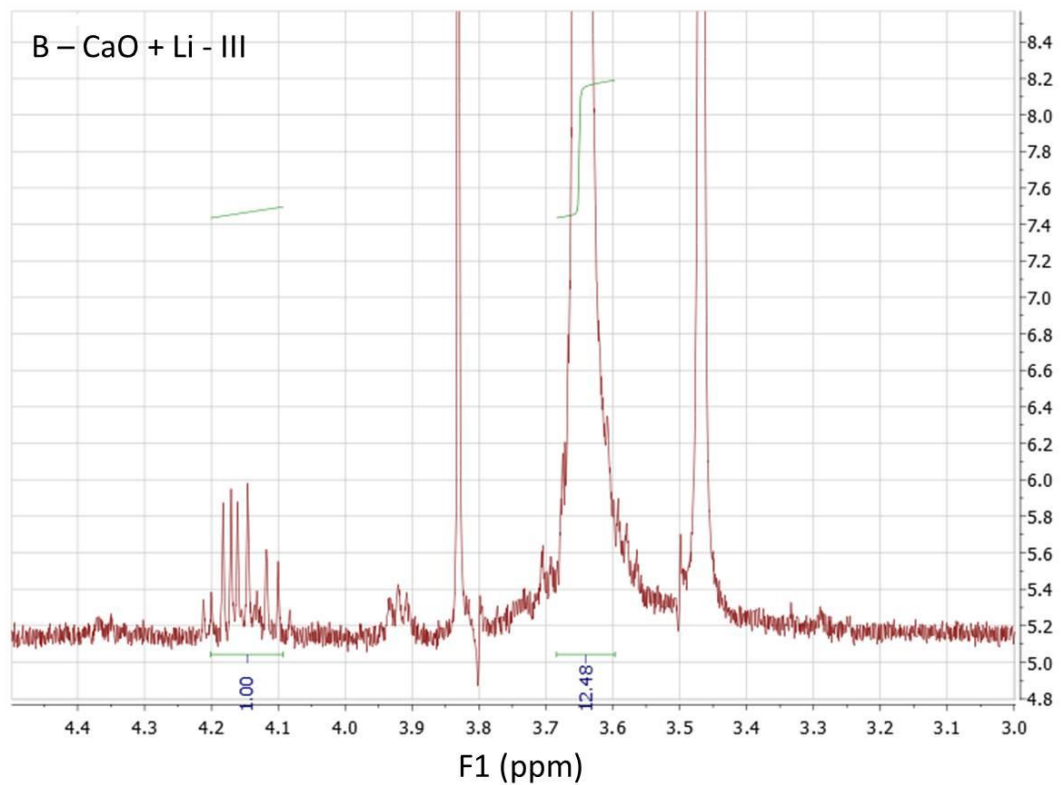


Figura 32 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaO + Li em seu terceiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

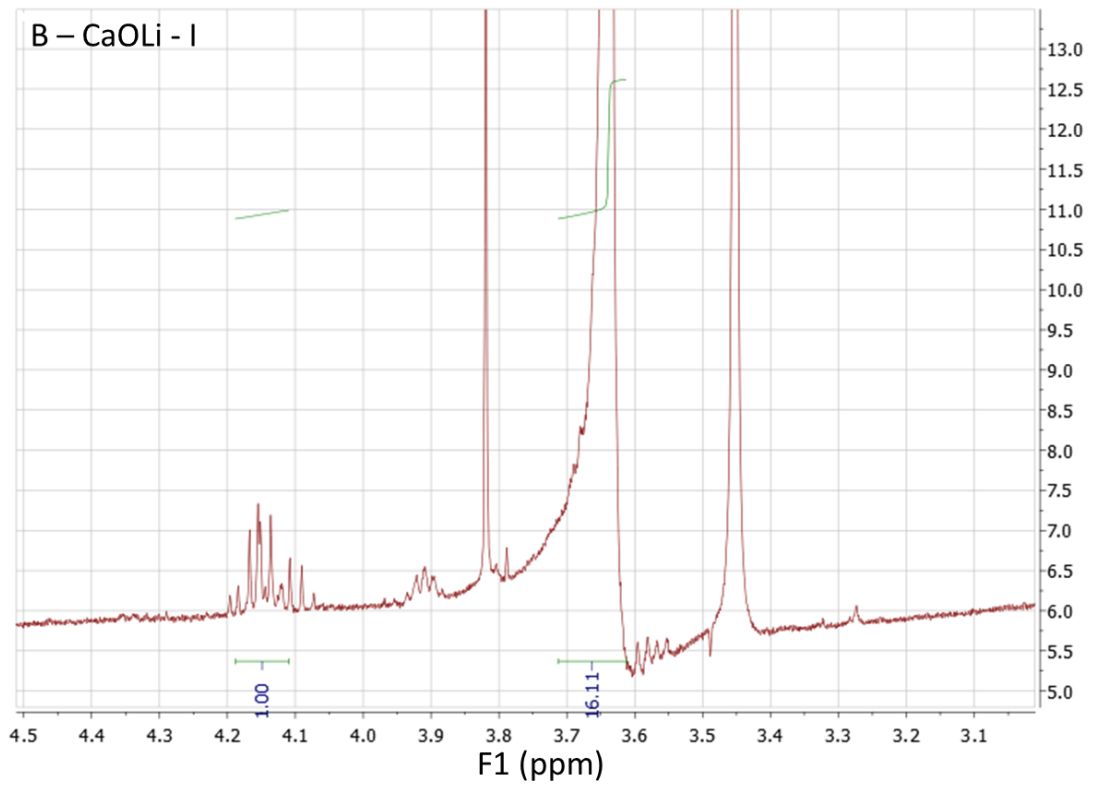


Figura 33 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu primeiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

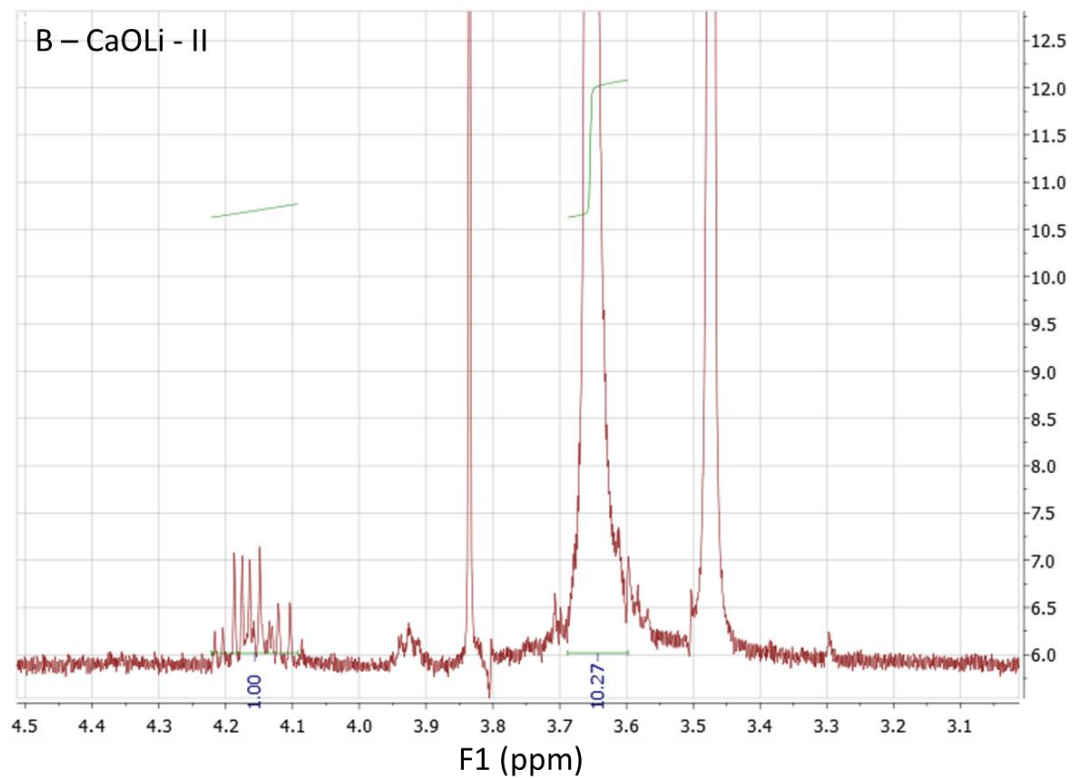


Figura 34 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu segundo ciclo reacional.

Fonte: Autora.

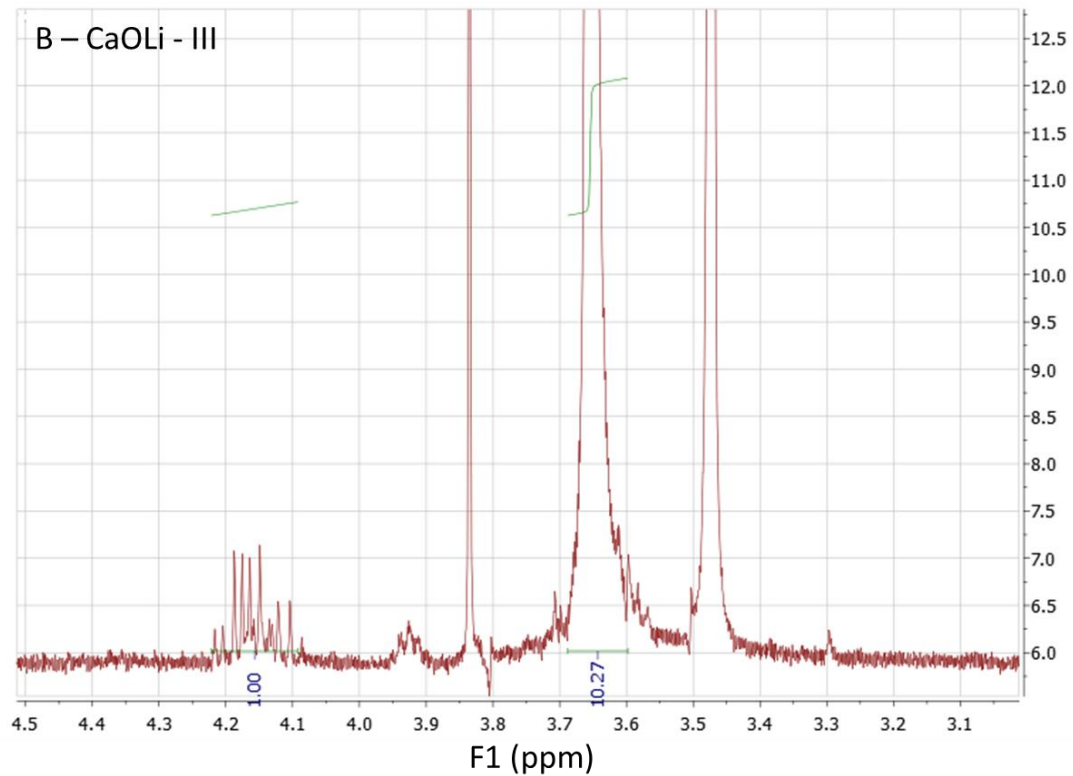


Figura 35 – Espectro de RMN ^1H da amostra de biodiesel de óleo de soja, produzido a partir da catálise de CaOLi em seu terceiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

Por meio dos espectros de RMN ^1H dos biodieseis, produzidos a partir da reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando os catalisadores de CaO, CaO + Li e CaOLi, foi possível comprovar a formação de ésteres metílicos em todos os casos, por meio da identificação dos picos localizados na faixa de 3,8 a 3,4 ppm.

Todos os biodieseis apresentam em sua composição mono, di e triglicerídeos. Essas impurezas foram identificadas, mediante a presença dos múltiplos picos localizados entre 3,9 a 4,3 ppm. Sendo que, os biodieseis produzidos por meio da catálise com o nanocatalisador CaO cujos os espectros apresentam mais picos nessa região.

Por meio da equação 10, descrita por Serrate (2008), e com base na análise dos dados dos espectros obtidos, foi possível obter a conversão de produtos em ésteres metílicos. Essa expressão relaciona a área de integração do sinal referente aos hidrogênios da metoxila do éster, com a soma das áreas desse mesmo sinal, com os sinais atribuídos aos hidrogênios metilênicos da parte glicéridica.

$$\%Convers\tilde{a}o = \frac{2Ab}{2Ab + 3A0} * 100\% \quad (10)$$

A tabela 6 exibe os resultados das conversões de produtos em ésteres, dos biodieseis obtidos dos testes de atividade catalítica e de reutilização dos catalisadores.

Tabela 6 – Conversão de biodiesel obtida por meio dos testes de atividade catalítica e reutilização dos catalisadores.

BODIESEL	CONVERSÃO (%)		
	CICLO REACIONAL		
	1º	2º	3º
B – CaO	85,16	83,20	82,83
B – CaO + Li	94,25	89,60	89,27
B – CaOLi	91,48	87,89	87,26

Fonte: Autora.

Por meio da tabela 6, é possível observar que as maiores conversões em ésteres metílicos das reações de transesterificação do óleo de soja, foram com os catalisadores de óxidos de cálcio promovido por lítio. Desse modo, é provável que a presença do lítio nesse nanomaterial, aumentou a seletividade dele em ésteres.

Vale ressaltar que entre os catalisadores de CaO promovido por lítio, o catalisador CaO + Li apresentou os maiores valores de conversão em todos os ciclos reacionais. É provável, que esse diferencial esteja relacionado com o tamanho médio da partícula, visto que, as nanopartículas CaO +Li são menores do que as de CaOLi.

Infelizmente, todos os biodieseis apresentaram teor em ésteres inadequado em relação às especificações estabelecidas pela Resolução da ANP 45, que exige que o teor mínimo de ésteres seja de 96,5% (ANP, 2014).

Em comparação com os últimos estudos sobre a reutilização de catalisadores de CaO promovido por lítio em reações de transesterificação, pode – se afirmar que o modo de preparo do material proporcionou ao melhoramento da estabilidade, uma vez que, o teor de conversão em ésteres no teste de reutilização do catalisador não houve uma diminuição drástica, como pode ser observado na tabela 7.

Tabela 7 – Comparação da estabilidade catalítica dos catalisadores deste trabalho com a literatura

ÓLEO	% Li	MÉTODO DE SÍNTESE	Ø PARTÍCULA (nm)	CONDIÇÕES REACIONAIS	% ÉSTERES CICLO			REFERÊNCIA
					1	2	3	
Nahor	2	Impregnação úmida	-	65 °c; O:M = 1:10; 4 h; 5% Li/CaO	94	84	65	(BORO; KONWAR; DEKA, 2014)
Algodão usado	3	Impregnação úmida	60	65 °c; O:E = 1:12; 1 h; 5% Li/CaO	98	90	84	(KAUR & ALI, 2014)
B – CaO	1,75	Decomposição térmica	0,41	65 °C; O:M = 1:9; 3 h; 3% Li/CaO	85	83	83	Neste trabalho
B - CaO + Li		Impregnação úmida	0,51		94	90	89	
B – CaOLi		Decomposição térmica	1,14		92	88	87	

Fonte: Autora.

5.4. Caracterização Físico-química do Biodiesel

As próximas figuras ilustram os produtos obtidos após a reação de transesterificação metílica, catalisada pelo catalisador CaO, CaO + Li e CaOLi.

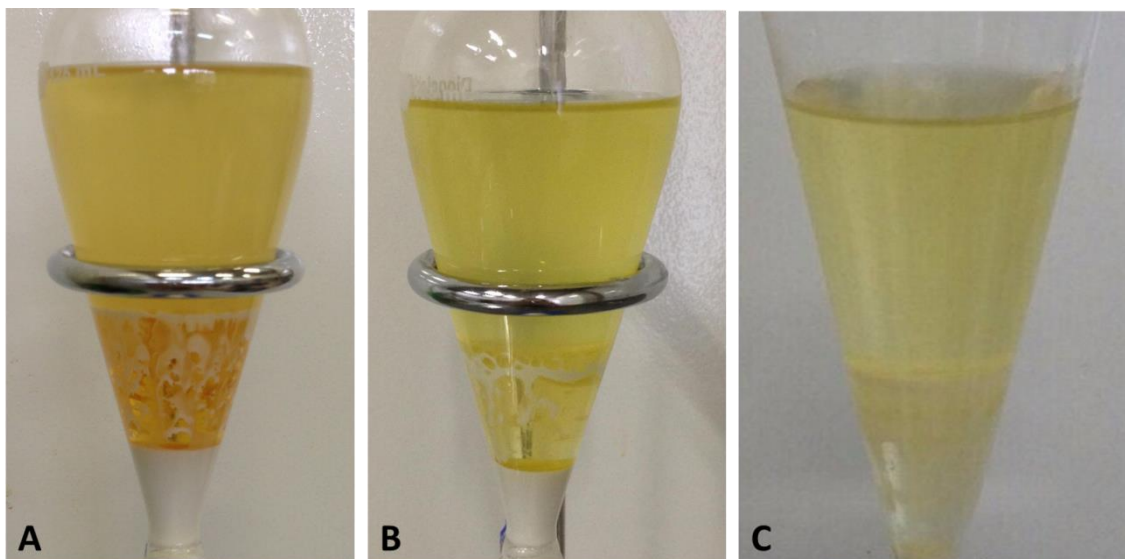


Figura 36 – Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaO (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.

Fonte: Autora.

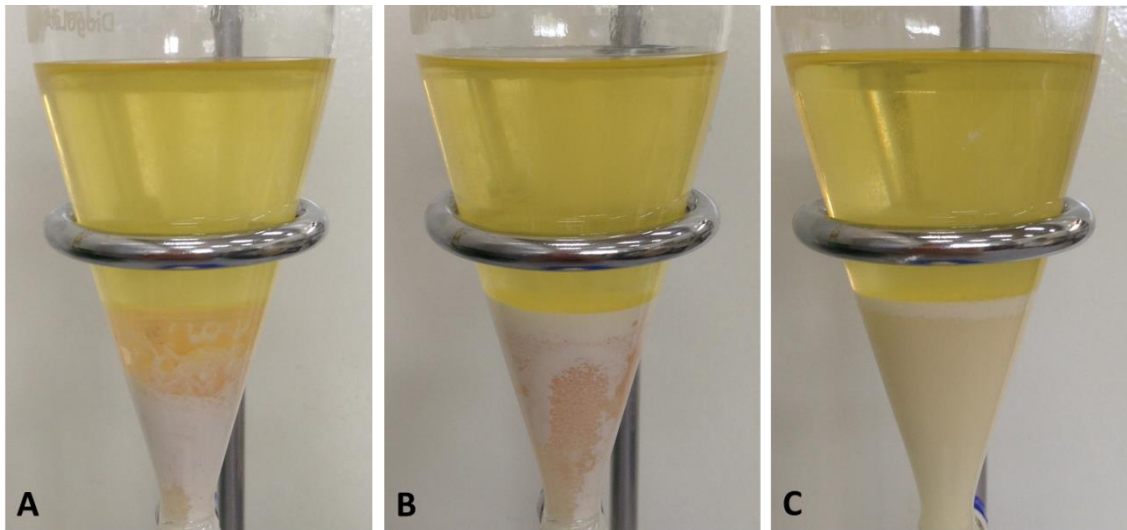


Figura 37 – Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaO + Li (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.
Fonte: Autora.

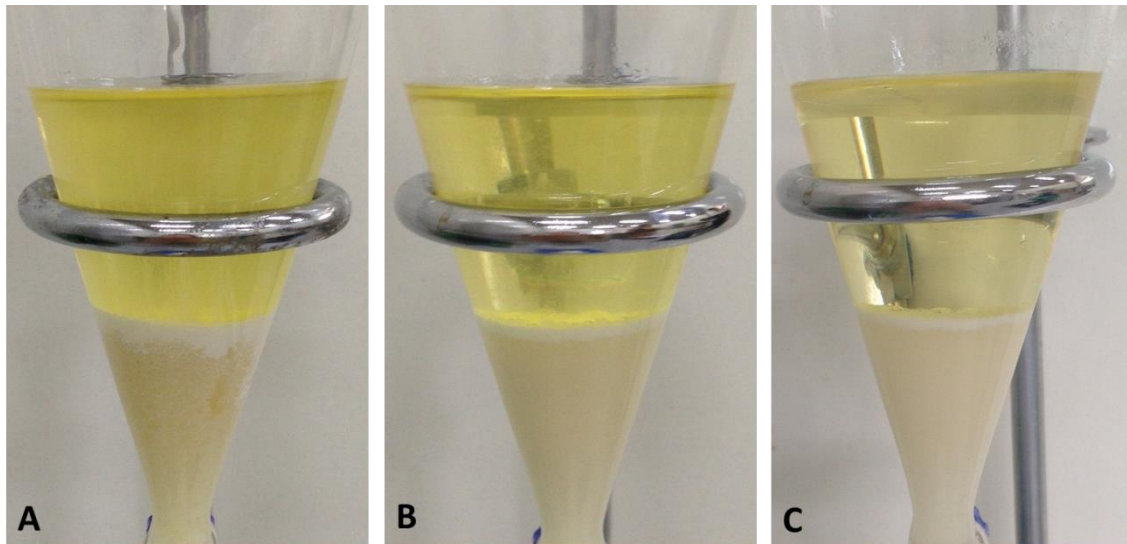


Figura 38 – Produtos da reação de transesterificação metílica utilizando o catalisador CaOLi (a) primeiro ciclo reacional, (b) segundo ciclo reacional e (c) terceiro ciclo reacional.
Fonte: Autora.

Com exceção do B – CaO, obtido por meio do terceiro ciclo reacional, todas as outras sínteses de biodiesel são possíveis verificar a separação da fase mais densa, que é rica em glicerina e catalisador, e a menos densa, rica em biodiesel. É possível que esse diferencial do B – CaO do terceiro ciclo, possa ter ocorrido devido a desativação do catalisador por meio de lixiviação.

Todos os biodieseis apresentam aspecto límpido, uma vez que, não apresentam impurezas, como materiais em suspensão, sedimentos ou turvação na amostra do mesmo.

5.4.2. Viscosidade cinética a 40 °C

A tabela 8 ilustra a viscosidade cinética a 40 °C, dos biodieseis obtidos por meio do teste de atividade catalítica e do teste de reutilização dos catalisadores.

Tabela 8 – Viscosidade cinética a 40 °C dos biodieseis.

BIODIESEL	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C			VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C (ANP)
	mm ² /s			
	CICLO REACIONAL			
	1º	2º	3º	mm ² /s (limite)
B - CaO	2,15	2,19	2,38	3 a 6
B - CaO + Li	2,42	2,30	2,13	
B - CaOLi	2,06	2,21	2,35	

Fonte: Autora.

Por meio da tabela 8, foi possível verificar que, todos os biodieseis apresentam viscosidade cinemática abaixo da especificação do biodiesel da Resolução da ANP nº 45 (ANP, 2014). Entretanto, esses resultados se enquadram na norma ASTM D6751 (método analítico D 445), que permite um intervalo pouco mais amplo, de 1,9 a 6,0 mm²/s.

Acredita-se que os biodieseis obtidos, não apresentam em sua composição produtos indesejáveis, como sabões e glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos), em consequência de que esses subprodutos aumentam a viscosidade do combustível.

5.4.3. Índice de acidez

Os índices de acidez dos biodieseis estão representados na tabela 9. Identifica-se que somente o biodiesel B – CaO do segundo ciclo, B – CaO + Li do terceiro ciclo e o B - CaOLi do primeiro e do segundo ciclo apresentam um índice de acidez um pouco fora do padrão estabelecido pela Resolução da ANP nº 45 (ANP, 2014).

Tabela 9 – Índice de acidez do biodiesel.

BODIESEL	ÍNDICE DE ACIDEZ			ÍNDICE DE ACIDEZ (ANP)
	mgKOH/g			
	CICLO REACIONAL			
	1º	2º	3º	mgKOH/g (Limite)
B - CaO	0,52	0,50	0,48	0,50
B - CaO + Li	0,45	0,46	0,51	
B - CaOLi	0,56	0,51	0,44	

Fonte: Autora.

5.4.4. Massa específica a 20 °C

As massas específicas a 20 °C dos biodieseis obtidos por meio da catálise do CaO (B – CaO), CaO + Li (B – CaO + Li) e CaOLi (B – CaOLi) são mostradas na tabela 10. Dessa maneira, foi possível verificar que todos os resultados se enquadram as exigências da Resolução da ANP nº 45 (ANP, 2014).

Tabela 10 – Massa específica à 20 °C dos biodieseis.

BODIESEL	MASSA ESPECÍFICA A 20 °c			MASSA ESPECÍFICA A 20 °c (ANP)
	Kg/m ³			
	CICLO REACIONAL			
	1º	2º	3º	Kg/m ³ (limite)
B - CaO	882,1	882,0	884,1	850 a 900
B - CaO + L	884,7	884,5	882,4	
B - CaOLi	881,7	882,1	882,1	

Fonte Autora.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho relatou a síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de cálcio puro e promovido por lítio, para a aplicação como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja, para a produção de biodiesel, via rota metálica.

Diante dos resultados obtidos, a composição das nanopartículas de CaO, sintetizadas por decomposição térmica à temperatura de calcinação a 800 °C, foi comprovada. Com ressalvas quanto à formação de outras fases nessa amostra.

Também foi comprovado a composição das nanopartículas de CaO promovida por lítio, sintetizada por impregnação úmida, com tratamento térmico a 800 °C, assim como as nanopartículas de CaO promovida por lítio sintetizadas por decomposição térmica, à temperatura de calcinação a 1000 °C.

É possível, que os íons de lítio, estejam substituindo os íons de cálcio em sua rede cristalina, uma vez que, não foi identificado nenhum sinal da presença desse elemento, por meio das técnicas de DRX e FTIR.

Foi possível constatar que a adição do lítio no nanocatalisador de CaO aumentou a atividade catalítica, a seletividade em biodiesel e a estabilidade no material em seus sucessivos ciclos reacionais, uma vez que a conversão de produtos em biodiesel foram superiores a 87% nos últimos ciclos reacionais.

De modo geral, os resultados obtidos demonstram o potencial de utilização de nanopartículas de óxido de cálcio promovido por lítio como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. Em trabalhos futuros, pretende-se investigar a dosagem de lítio nesse nanomaterial e um suporte para introdução dessas nanopartículas. Almejando, o aprimoramento da seletividade em biodiesel e a estabilidade do nanocatalisador.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP) **BIODIESEL**. 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em Março de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução nº 45, de 25 de Agosto de 2014. **Diário da República Federativa do Brasil**, Brasília, 26 ago. 2014.Seção 1, p. 68.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP) A: **PRODUÇÃO E FORNECIMENTO DE BIOCMBUSTÍVEIS**. 2017. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em Março de 2017.

ALOK, S.; SANDUN, F. Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts. **ENERGY & FUELS**, V. 22, N. 3, P. 2067-2069, 2008

ALONSO, D.M., *et al.* Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: activation process and homogeneous contribution. **Catalysis Today**, v. 143, n. 1-2, p. 167-171, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10441: Produtos de petróleo — Líquidos transparentes e opacos — Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRAS DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11115: Insumos-Substâncias Graxas-Determinação do índice de acidez. **Brasil: Abnt**, 2014.

BASKAR, G; AISWARYA, R. Process optimization and kinetics of biodiesel production from neem oil using copper doped zinc oxide heterogeneous nanocatalyst. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, V. 190, P. 424-428, 2015.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS**, V. 57, P. 496-504, 2016.

BIODIESEL A: **O QUE É BIODIESEL ?**. Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>> Acesso em 14 de Março de. 2017.

BIODIESEL B: **HISTÓRIA E BIODIESEL**. Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso em 14 de Março de. 2017.

BIODIESEL C: **BIODIESEL NO MUNDO**. Disponível em:<<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em 03 de Abril de. 2017.

BIODIESEL D: **BIODIESEL NO BRASIL**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>>. Acesso em 03 de Abril de 2017.

BIODIESEL E: **MATÉRIA-PRIMA PARA O BIODIESEL**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>>. Acesso em 10 de Abril de 2017.

BIODIESEL F: **EMISSÕES DE GASES POLUENTES E BIODIESEL**. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>>. Acesso em 31 de janeiro de 2018.

BORGES, D. G. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de cálcio suportado em ferritas magnéticas avaliados na reação de transesterificação etílica. 2015.

BORO, J; KONWAR, L.J.; DEKA, D. Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 72-78, 2014.

BUDARIN, V *et al.* Nanocatalysts for biofuels. **Nanocatalysis Synthesis and Applications**, P. 595-614, 2013.

CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. **Trabalho realizado para conquistar o título de Mestre em Desenvolvimento de Tecnologias, área de concentração- Tecnologias Energéticas. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento- LACTEC Instituto De Engenharia Do Paraná-IEP. Curitiba, 2006.**

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. In: **Fundamentos da catálise**. EDUSP/Moderna, 1981.

D'CRUZ, A *et al.* Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 937-943, 2007.

DEHKORDI, A.M.; GHASEMI, M. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. **Fuel Processing Technology**, V. 97, P. 45-51, 2012.

DEUTSCHMANN, O *et al.* Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2009.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. **Rio de Janeiro-RJ, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos**, 2008.

FAROBIE, O; MATSUMURA, Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions. **Bioresource technology**, v. 191, p. 306-311, 2015.

GARCIA, C. M. *et al.* Transesterificação de óleos vegetais. 2006.

GRYGLEWICZ, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, V. 70, N. 3, P. 249-253, 1999.

GUPTA, J; AGARWAL, M. Preparation and characterization of CaO nanoparticle for biodiesel production. In: **AIP Conference Proceedings**. AIP Publishing, 2016. p. 020066.

HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social**. Centro de Documentação e Informação, Coordenação de Publicações, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). PARIS: [S.N.], 2016. **WHILE COUNTRIES AND REGIONS ARE SETTING GRAND TARGETS TO CURB CARBON EMISSIONS, THE REAL ACTION BE TAKEN IN THE WORLD'S BOOMING URBAN CENTRES.** Disponível em: <<https://www.iea.org/newsroomandevents/news/2016/september/cities-are-at-the-frontline-of-the-energy-transition.html>>. Acesso em Março. 2017.

KAUR, M; ALI, A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. **Renewable Energy**, v. 63, p. 272-279, 2014.

KAUR, M; ALI, A. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils. **Renewable Energy**, v. 36, n. 11, p. 2866-2871, 2011.

KAWASHIMA, A; MATSUBARA, K; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.

KHAN, I; SAEED, K; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

KOUZU, Masato *et al.* Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798-2806, 2008.

KUMAR, D; ALI, A. Nanocrystalline lithium ion impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst for transesterification of high moisture containing cotton seed oil. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2091-2097, 2010.

LAURENT, S. *et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

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

MEHER, C. *et al.* Transesterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil by solid basic catalysts. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 5, p. 389-397, 2006.

MIRGHIASI, Z. et al. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca (OH) 2 by direct thermal decomposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 1, p. 113-117, 2014.

MOURA, Bruna S. Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica. **(Mestrado em química) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro**, v. 146, 2010.

PETERSON, G. R.; SCARRAH, W. P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, n. 10, p. 1593-1597, 1984.

PINTO, A *et al.* Procedimento alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica usando digestão em microondas. 2010.

PUNA, F. *et al.* Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: activity and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 451-457, 2014.

REDDY, R. *et al.* Active heterogeneous CaO catalyst synthesis from Anadara granosa (Kerang) seashells for Jatropha biodiesel production. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 02008.

REFAAT, A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 1, p. 203-221, 2011.

SAFAEI-GHOMI, J.; GHASEMZADEH, M.A.; MEHRABI, M. Calcium oxide nanoparticles catalyzed one-step multicomponent synthesis of highly substituted pyridines in aqueous ethanol media. **Scientia Iranica**, v. 20, n. 3, p. 549-554, 2013.

SERRATE, J.; **Estudo da transesterificação de óleo de soja com álcoois de cadeia até quatro carbonos**. Monografia de conclusão de curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

SINGHAL, S., KAUR, J., NAMGYAL, T., & SHARMA, R. CU-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties. **PHYSICA B**, 407, 1223-1226. DOI:10.1016/J., 2012.

SOARES, A. B. Síntese, caracterização e avaliação na obtenção de Biodiesel de catalisadores de CaO e SnO₂ suportados em cinzas de casca de arroz. 2009. 143 f. Tese **(Doutorado em Ciências Naturais) Programa de Pós- Graduação em Ciências Naturais**, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campus de Goytacazes, 2009.

TANG, Zhen-Xing *et al.* Preparation of nano-CaO using thermal-decomposition method. **Materials letters**, v. 62, n. 14, p. 2096-2098, 2008.

ULLAH, Faizan *et al.* Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**, v. 89, n. 2, p. 282-292, 2016.

WATKINS, R. S.; LEE, A.; WILSON, Karen. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. **Green Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 335-340, 2004.

WEI, Z; XU, C; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource technology**, v. 100, n. 11, p. 2883-2885, 2009.

YU, X., WEN, Z., LI, H., TU, S.T., YAN, J., Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by CaO–CeO₂ mixed oxides. in: **Fuel**. China. 90, 2011.1868–1874.