



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

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO UTILIZANDO
CATALISADOR HETEROGÊNEO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO**

LUCIENE DA SILVA CASTRO

ALEGRE, ES

2017

Luciene da Silva Castro

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO UTILIZANDO
CATALISADOR HETEROGÊNEO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO**

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

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

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

ALEGRE, ES

Fevereiro de 2017

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

C355p Castro, Luciene da Silva, 1990-
Produção de biodiesel de óleo de algodão utilizando catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo / Luciene da Silva Castro. – 2017.
77 f. : il.

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

1. Biodiesel. 2. Temperatura de calcinação. 3. Casca de ovo. I. Barañano, Audrei Giménez. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. III. Título.

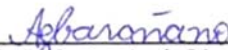
CDU: 66.0

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ALGODÃO UTILIZANDO CATALISADOR
HETEROGÊNEO A PARTIR DA CASCA DE OVO**

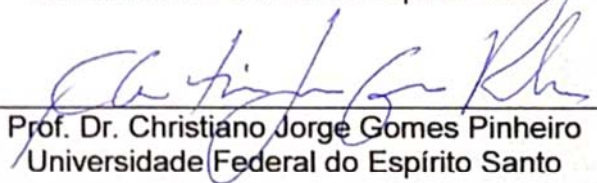
LUCIENE DA SILVA CASTRO

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

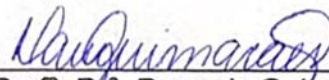
Aprovada em 20 de Fevereiro de 2017.



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



Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro
Universidade Federal do Espírito Santo



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

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida para assim poder realizar todos meus objetivos, pela sabedoria, pela força para lutar pelos meus ideais.

Aos meus pais Luiz Lopes de Castro e Elita da Silva Castro, por todo ensinamento dados, pelo incentivo, pelo amor, pelo carinho e por acreditarem na importância deste título para mim.

Aos meus irmãos Atelmo, Jucimar, Luzenir e Marcos que estiveram ao meu lado, em todos os momentos, incondicionalmente, me incentivando e apoiando ao longo de toda minha vida.

Aos meus avós paternos Theotônio de Castro Moura (*in memorian*) e Raimunda Lopes de Castro (*in memorian*) e avós paternos Deolindo Emídio da Silva (*in memorian*) e Francisca Menezes da Silva (*in memorian*).

A Dr^a Audréi Giménez Barañano pela disponibilidade de orientação, pelo carinho, pela atenção dedicada ao meu trabalho, que foi imprescindível para o desenvolvimento deste estudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo pelo conhecimento transmitido.

Ao Programa de pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo, pela oportunidade para aprimorar os meus conhecimentos.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Alegre, pela infraestrutura que permitiu o desenvolvimento do experimento da preparação do catalisador.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo, pelo apoio financeiro.

A FINEP, FUNCITEC, Petrobrás, DFIS/CCE/UFES pela realização de análises de caracterização do catalisador.

RESUMO

CASTRO, Luciene da Silva, **Produção de biodiesel de óleo de algodão utilizando catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientadora: Audrei Giménez Barañano.

A busca por fonte alternativa aos combustíveis fósseis devido à diminuição das reservas petrolíferas, o aumento da demanda energética e a redução do impacto ambiental, surgiu o biodiesel, um biocombustível com baixa toxicidade e biodegradável. A síntese do biodiesel geralmente é realizada através do método transesterificação, que pode utilizar tanto catalisador homogêneo quanto catalisador heterogêneo para acelerar a reação. Embora a catálise homogênea seja mais utilizada pelas indústrias, essa requer a realização de várias lavagens do produto e não há recuperação dos catalisadores. Assim, a utilização de catalisadores heterogêneos, pode superar essas dificuldades, porém tem custo mais elevado. Neste trabalho buscou-se a sintetizar o catalisador CaO oriundo da casca de ovo preparado em diferentes temperaturas de calcinação para a produção de biodiesel de óleo de algodão. Os catalisadores foram preparados a partir da calcinação e caracterizados a partir do método de Hammett, da Difração de Raio – X (DRX), da Termogravimetria (TG) e da Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). A atividade catalítica foi avaliada através da reação de transesterificação metílica em triplicata durante 3 h, utilizando uma razão molar de metanol: óleo de 9:1, 3% catalisador (massa de catalisador/óleo) a 60 °C. A casca de ovo é rica em CaCO₃, quando submetido a tratamento térmico resulta em CaO, confirmado através da Difração de Raio - X. A elevada basicidade dos catalisadores foi comprovada através do método de Hammett. Os catalisadores apresentaram uma força básica $9,8 \leq H_{-} < 12,2$, enquanto a casca de ovo *in natura* apresentou $H_{-} \leq 3,5$. A temperatura de calcinação exerce forte influência no tratamento térmico. A morfologia da casca de ovo foi modificada termicamente. Os catalisadores apresentaram uma boa estabilidade térmica. A reação de transesterificação dos catalisadores calcinados a 800 °C, a 900 °C e a 1000 °C alcançaram uma conversão ésteres de 97,83% e 97,23% e 98,08% respectivamente. Todos catalisadores são promissores para a produção de biodiesel.

Palavras – chave: Biodiesel; temperatura de calcinação; casca de ovo

ABSTRACT

CASTRO, Luciene da Silva, **Production of biodiesel from cotton oil using heterogeneous catalyst synthesized from eggshell**. 2017. Dissertation (Master Degree in Chemical Engineering) - Federal University of Espirito Santo, Alegre, ES. Advisor: Audrei Giménez Barañano.

The search for alternative sources to fossil fuels due to dwindling oil reserves, increasing energy demand and reducing the environmental impact, emerged biodiesel, a biofuel with low toxicity and biodegradable. The synthesis of biodiesel is usually carried out using the transesterification method, which can use both homogeneous catalysts and heterogeneous catalysts to accelerate the reaction. Although the homogeneous catalysis is more used by the industries, it is necessary to perform several washes of the product and there is no recovery of the catalysts. Thus, the use of heterogeneous catalysts can overcome these difficulties, but it has a higher cost. In this paper sought to synthesize the CaO catalyst derived eggshell prepared at different temperatures of calcination for the production of cotton oil biodiesel. The catalysts were prepared from calcination and characterized by the Hammett method, X - ray diffraction (XRD), Thermogravimetry (TG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The catalytic activity was evaluated by the methyl transesterification reaction in triplicate for 3 h, using a 9: 1 molar ratio of methanol: oil, 3% catalyst (mass of catalyst/ oil) at 60 °C. The eggshell is rich in CaCO₃, when subjected to heat treatment results in CaO, confirmed by the X - ray Diffraction. The high basicity of the catalysts was demonstrated by the Hammett method. The catalysts had a base strength of $9,8 \leq H_{\text{a}} < 12,2$ and while the in nature shell eggshell had $H_{\text{a}} \leq 3.5$. The calcination temperature exerted a strong influence on the heat treatment. The eggshell morphology was thermally modified. The catalysts exhibited good thermal stability. The transesterification reaction of the catalysts calcined at 800 °C, at 900 °C and at 1000 °C achieved an ester conversion of 97.83% and 97.23% and 98.08% respectively. Catalysts are promising for the production of biodiesel.

Keywords: Biodiesel; calcination temperature; eggshell

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matriz energética brasileira em 2015.	15
Figura 2 – Reação de transesterificação dos triglicerídeos.....	16
Figura 3 – Reação de transesterificação por etapas.....	17
Figura 4 – Matéria – prima para a produção de biodiesel por região	22
Figura 5 – Matéria – prima utilizada produção de biodiesel do mês de outubro de 2016.	23
Figura 6 – Mecanismo de transesterificação catalisada por CaO	28
Figura 7 – Desenho esquemático da preparação do catalisador.	39
Figura 8 – (1) Aplicação da amostra na placa cromatográfica (2) Eluição da placa cromatográfica;.....	43
Figura 9 – (a) Casca de ovo <i>in natura</i> ; (b) Casca de ovo calcinada C800; (c) Casca de ovo calcinada C900 e d) Casca de ovo calcinada C1000.	49
Figura 10 – (a) basicidade utilizando alaranjado de metila; (b) basicidade utilizando vermelho de metila; (c) basicidade utilizando azul de bromotimol (d) basicidade utilizando fenolftaleína (e) basicidade utilizando de índigo de carmim para a casca de ovo <i>in natura</i> , os catalisadores C800, C900 e C1000.	50
Figura 11 – Difratoograma de raio – X da casca de ovo <i>in natura</i>	51
Figura 12 – Difratoograma de raio – X da casca de ovo calcinada a 800°C (A), casca de ovo calcinada a 900°C (B) e casca de ovo calcinada a 1000°C (C).	52
Figura 13 – Curva termogravimétrica da casca de ovo <i>in natura</i>	53
Figura 14 – Curva termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 800°C.	54
Figura 15 – Curva termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 900°C.	55
Figura 16 – Curva de termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 1000°C.	56
Figura 17 – (1) Micrografia de MEV da casca de ovo <i>in natura</i> ampliada 500x (A) e 2000x (B); (2) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 800°C ampliada 500x (A) e 2000x (B); (3) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 900°C ampliada 500x (A) e 2000x (B); (4) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 1000°C ampliada 500x (A) e 2000x (B).	58
Figura 18 – (1) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C800, (2) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C900 e (3) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C1000 (a) óleo de algodão, (30) tempo de reação de 30 min., (60) tempo de reação de 60 min., (90) tempo de reação de 90 min., (120) tempo de reação de 120 min., (150) tempo de reação de 150 min. e (180) tempo de reação de 180 min.....	62
Figura 19 – (a) Aspecto do BC800, (b) aspecto do BC900 e (c) aspecto do BC1000.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Componentes inorgânicos da casca de ovo <i>in natura</i>	27
Tabela 2 – Parâmetros de qualidade do biodiesel e desempenho do motor.....	31
Tabela 3 – As condições para síntese de biodiesel utilizando o catalisador heterogêneo CaO obtido a partir da casca de ovo.....	35
Tabela 4 – Condições de preparação do catalisador	38
Tabela 5 – Propriedades físico-química do óleo de algodão refinado.....	47
Tabela 6 – Perda de massa dos catalisadores.....	48
Tabela 7 – Indicadores e mudanças de cores.....	49
Tabela 8 – Composição química dos biodieseis de óleo de algodão.....	60
Tabela 9 – Comparação do biodiesel de óleo de algodão obtido neste trabalho com a literatura.	61
Tabela 10 – Rendimento do biodiesel.	63
Tabela 11 – Teor de cálcio do biodiesel.....	64
Tabela 12 – Propriedades físico-químicas dos diferentes biodieseis	65

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

B100 – Biodiesel puro

CCD – Cromatografia em Camada Delgada

CEN – *Comité Européen de Normalisation*

CG – Cromatografia Gasosa

CG – DIC – Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

DRX – Difração de Raio – X

DTG – *Derivative thermogravimetry*

EDTA – *Ethylenediamine tetraacetic acid*

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

H - *Hammett*

ISO – *International Organization for Standardization*

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Norma Brasileira

TGA – *Thermogravimetric analysis*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 BODIESEL	16
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	16
3.3 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ..	17
3.3.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade	18
3.3.2 Temperatura de reação	18
3.3.3 Razão molar entre o álcool e óleo	19
3.3.4 Tempo de reação	19
3.3.5 Tipo de álcool	20
3.3.6 Intensidade de agitação	20
3.3.7 Tipo e concentração de catalisador	21
3.4 MATÉRIA PRIMA OLEAGINOSA	21
3.4.1 Óleo de algodão	23
3.5 CATALISADOR	24
3.5.1 Propriedades do catalisador	24
3.5.2 Desativação do catalisador	24
3.5.3 Etapas de preparação do catalisador	25
3.5.3.1 Calcinação	25
3.5.4 Classificação do catalisador	26
3.6 CATALISADOR: ÓXIDO DE CÁLCIO DE CASCA DE OVO	26
3.6.1 Desativação do CaO	27
3.6.2 Mecanismo de reação catalisada por CaO	28
3.6.3 O efeito da temperatura de calcinação da casca de ovo	28
3.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BODIESEL	29
3.7.1 Propriedades físicas do biodiesel	30
3.7.2 Propriedades químicas do biodiesel	30
3.8 PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO O CATALISADOR: ÓXIDO DE CÁLCIO ORIUNDO DA CASCA DE OVO	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATÉRIA – PRIMA	36
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO	36
4.2.1 Índice de acidez	36
4.2.2 Índice saponificação	37
4.2.3 Umidade	37
4.2.4 Massa específica	37
4.2.5 Viscosidade	38
4.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	38
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR: CASCA DE OVO IN NATURA E DOS CATALISADORES	39
4.4.1 Basicidade	40
4.4.2 Difração de Raio-X (DRX)	40
4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	40

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	41
4.5.1 Composição química do biodiesel.....	42
4.5.2 Determinação qualitativa do biodiesel	42
4.5.3 Determinação quantitativa do biodiesel.....	43
4.6 DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁLCIO NO BODIESEL	43
4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BODIESEL DE ALGODÃO	44
4.7.1 Aspecto	44
4.7.2 Viscosidade cinemática a 40°C	45
4.7.3 Índice de acidez.....	45
4.7.4 Massa específica a 20°C	46
4.7.5 Teor de água	46
4.7.6 Teor de cálcio	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO REFINADO	47
5.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	48
5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR: CASCA DE OVO <i>IN NATURA</i> E DOS CATALISADORES	49
5.3.1 Basicidade	49
5.3.2 Difração de Raio-X (DRX).....	51
5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	53
5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	59
5.4.1 Composição química	59
5.4.2 Determinação qualitativa do biodiesel	61
5.4.3 Determinação quantitativa do biodiesel.....	63
5.5 DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁLCIO NO BODIESEL	64
5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO	64
5.6.1 Aspecto	64
5.6.2 Índice de acidez.....	65
5.6.3 Teor de água	66
5.6.4 Massa específica a 20°C	65
5.6.5 Viscosidade cinemática a 40 °C	66
5.6.6 Teor de cálcio	67
6 CONCLUSÃO.....	68
7 REFERÊNCIA	69

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015), o biodiesel é um combustível proveniente de óleos ou de gorduras e é visto como uma alternativa aos combustíveis fósseis.

O método de transesterificação é o mais utilizado na produção do biodiesel. Esse método geralmente utiliza catalisador que pode ser classificado como homogêneo ou heterogêneo. O catalisador homogêneo é o mais utilizado, porém a produção de biodiesel através dessa catálise necessita várias lavagens do produto (biodiesel), com o intuito de eliminar subprodutos tais como sabões, glicerina e os restos do próprio catalisador. Portanto requer vários equipamentos para a purificação do biodiesel. Isso representa um elevado custo para o processo. Além disso, esse catalisador não pode ser recuperado e nem reutilizado por ser solúvel no meio reacional. Diante dessas dificuldades, surgiu o interesse no uso dos catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. O catalisador heterogêneo pode ser regenerado e reutilizado, tem maior facilidade de separação entre o catalisador e os produtos e ainda elimina parcial ou totalmente as etapas de lavagem, o que pode reduzir o custo final de produção (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009).

Os catalisadores heterogêneos tais como óxidos de metais alcalino terrosos, os heteropoliácidos e as zeólitas têm sido investigados para a produção de biodiesel. Entre esses óxidos de metais alcalino terrosos, destaca-se o óxido de cálcio (KHEMTHONG et al., 2012).

O óxido de cálcio é um catalisador promissor na reação transesterificação para produção de biodiesel, em virtude do baixo custo, da facilidade de preparação, da disponibilidade, por não ser corrosivo (SHARMA, SINGH e KORSTAD, 2011), por apresentar elevada resistência básica e por causar menor impacto ambiental (ZABETI, DAUD e AROUA, 2009). Além disso, esse catalisador sólido é frequentemente usado devido à longa vida útil, à elevada atividade catalítica e ao fato de requer apenas condições moderadas para que a reação ocorra (MATH, KUMAR e CHETTY, 2010).

O óxido de cálcio pode ser obtido de diversas fontes tais como: calcita (rocha calcária), carapaças de caranguejo, conchas de ostras, conchas de caracóis, ossos, casca de ovos de avestruz e casca de ovos de galinha (SHAN et al., 2016).

Recentemente, os pesquisadores têm desenvolvido estudos sobre o óxido de cálcio oriundo da casca de ovo, que é considerado um catalisador verde e que se mostrou promissor na produção de biodiesel (BORO, DEKA e THAKURB, 2012).

De acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA, 2016), estima-se que 240 mil ton. de casca de ovo foram geradas em 2015. A indústria de processamento de ovos gera uma quantidade expressivo desse resíduo, que é geralmente descartado em aterro sanitário sem nenhum tratamento (TSAI et al., 2008). A disposição adequada desse resíduo evita poluição ambiental e risco para a saúde pública (WITOON, 2011), no entanto implica em um elevado custo para a indústria de processamento de ovos (GUEDES, 2014).

Apesar da casca de ovo ser considerada um resíduo orgânico e ainda pouco valorizado, é uma matéria – prima natural, abundante, não tóxica e apresenta elevado potencial econômico. Esse resíduo é rico em CaCO_3 sendo uma excelente fonte alternativa deste composto (OLIVEIRA, BENELLI e AMANTE, 2013). Portanto, o uso do carbonato de cálcio oriundo da casca de ovos é uma maneira de minimizar os impactos causados pela exploração de reservas naturais de rocha calcária (OLIVEIRA, BENELLI e AMANTE, 2009). Além disso, evita a disposição de quantidade significativa de carbonato de cálcio em aterro sanitário, elimina custo da disposição desse resíduo e obtém carbonato de cálcio de excelente qualidade, pois a casca de ovo não apresenta elementos tóxicos, nem óxidos de ferro e nem alumínio, que podem reduzir área superficial do material (WITOON, 2011).

No presente trabalho, buscou-se o desenvolvimento de catalisador heterogêneo para a produção biodiesel de óleo de algodão. Os catalisadores foram obtidos a partir do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente na casca de ovo através de um tratamento térmico conhecido como calcinação que permite a transformação do CaCO_3 em CaO . Além disso, diante da escassez de estudos sobre a produção de biodiesel de óleo de algodão, que é a terceira matéria-prima mais utilizada no país (ANP, 2015), buscou-se aprimorar o estudo sobre esse biodiesel, através da transesterificação utilizando catalisador obtido a partir de um resíduo negligenciado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar ésteres metílicos através da transesterificação do óleo de algodão utilizando como catalisador heterogêneo o óxido de cálcio obtido a partir de um tratamento térmico da casca de ovo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o catalisador heterogêneo, o óxido de cálcio a partir da casca de ovo;
- Caracterizar o catalisador produzido através de técnicas tais: método do indicador de Hammett, Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Termogravimetria (TG).
- Avaliar e comparar o efeito da temperatura de calcinação na síntese dos catalisadores;
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores;
- Analisar as propriedades físico-químicas do óleo de algodão como: viscosidade, massa específica, índice de acidez, índice de saponificação e umidade;
- Analisar as propriedades físico-químicas do biodiesel: densidade, viscosidade, umidade, índice de acidez, teor de éster e o teor de cálcio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A matriz energética brasileira em 2015 era constituída basicamente por energia não renovável que corresponde a 58,8% do total. A energia não renovável é composta por petróleo e seus derivados, pelo gás natural, por carvão mineral e seus derivados, pelo urânio e seus derivados, pelo gás industrial de alto forno, de aciaria, de coqueria, de enxofre e de refinaria. A energia renovável por sua vez constituída pela hidráulica, pela lenha, pelo carvão vegetal, pelos derivados da cana de açúcar, pela energia eólica, pela energia solar, pelo biogás, por gás industrial de carvão vegetal, pela lixívia e pelo biodiesel. Essa matriz é composta por grande parte pelo petróleo e seus derivados, em seguida por gás natural conforme representado na Figura 1, que representam 51% da matriz energética, ou seja, mais da metade da matriz energética (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016).

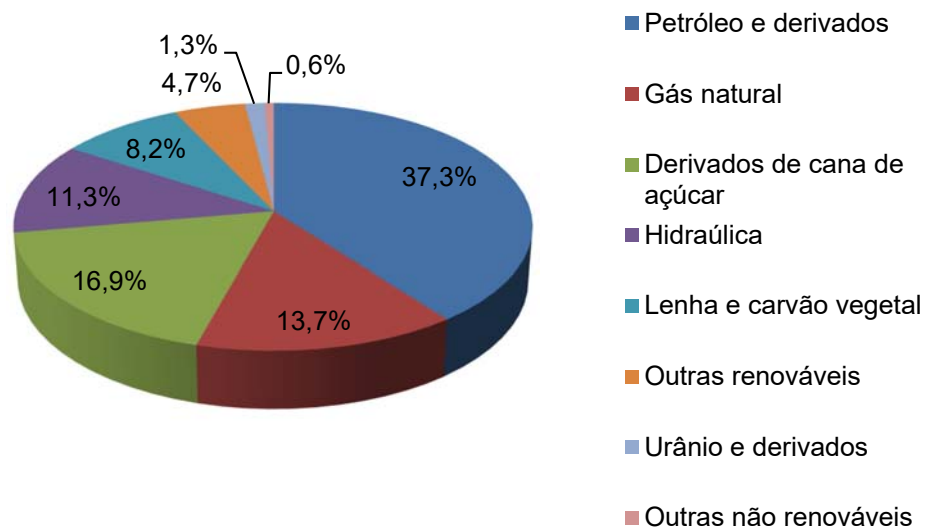


Figura 1 – Matriz energética brasileira em 2015.
Fonte: EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (2016).

Como observado a matriz energética brasileira é essencialmente dependente do petróleo e seus derivados, portanto foi necessário desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis alternativos menos poluentes tais como o biodiesel. Apesar do biodiesel representar apenas 0,13 % da matriz energética do Brasil em 2015 (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2016), em 2030 é

estimada uma participação 3,31% na matriz energética (UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE, 2016).

3.1 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível constituído de ésteres monoaquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou gorduras de animais, conhecido como B100 (SARIN, 2012). Esse biocombustível pode ser obtido a partir de diversas oleaginosas tais como: soja, dendê, girassol, amendoim, babaçu, mamona e pinhão manso (ANP, 2015). O biodiesel é combustível renovável, biodegradável, ambientalmente correto e sendo considerado um substituto ao óleo diesel (KHAN et al., 2014).

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação é conhecida como alcoólise, é o método mais utilizado na produção de biodiesel devido à simplicidade e ao baixo custo (ATABANI et al., 2012), consiste em uma reação entre o óleo ou a gordura e o álcool na presença de um catalisador, formando ésteres (biodiesel) e glicerina. A reação global de transesterificação é apresentada na Figura 2 (DEMIRBAS, 2008).

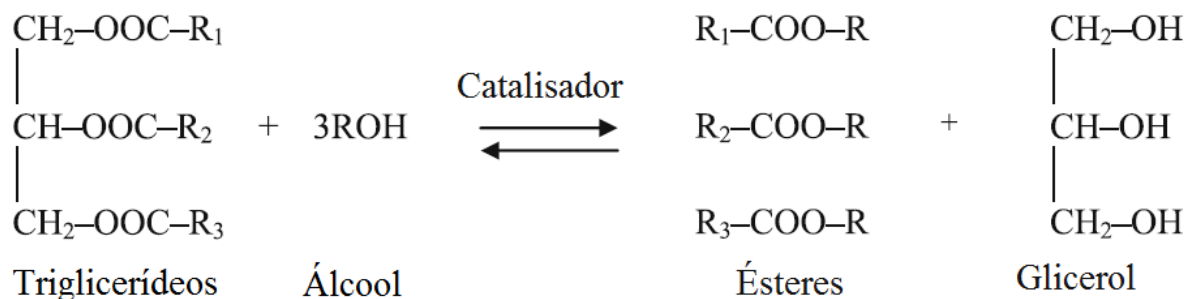


Figura 2 – Reação de transesterificação dos triglicerídeos
Fonte: DEMIRBAS, (2008).

A reação de transesterificação é composta por três reações consecutivas e reversíveis conforme visto na Figura 3. Os intermediários formados nessa reação são os

monoglicérides e os diglicérides. A estequiometria geral da equação requer três mols de álcool para cada 1 mol de triglicérido, devido a reversibilidade da reação, é necessário um excesso de álcool para permitir o deslocamento o equilíbrio da reação para o lado do produto e, assim, obter um maior rendimento de éster (FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1983).

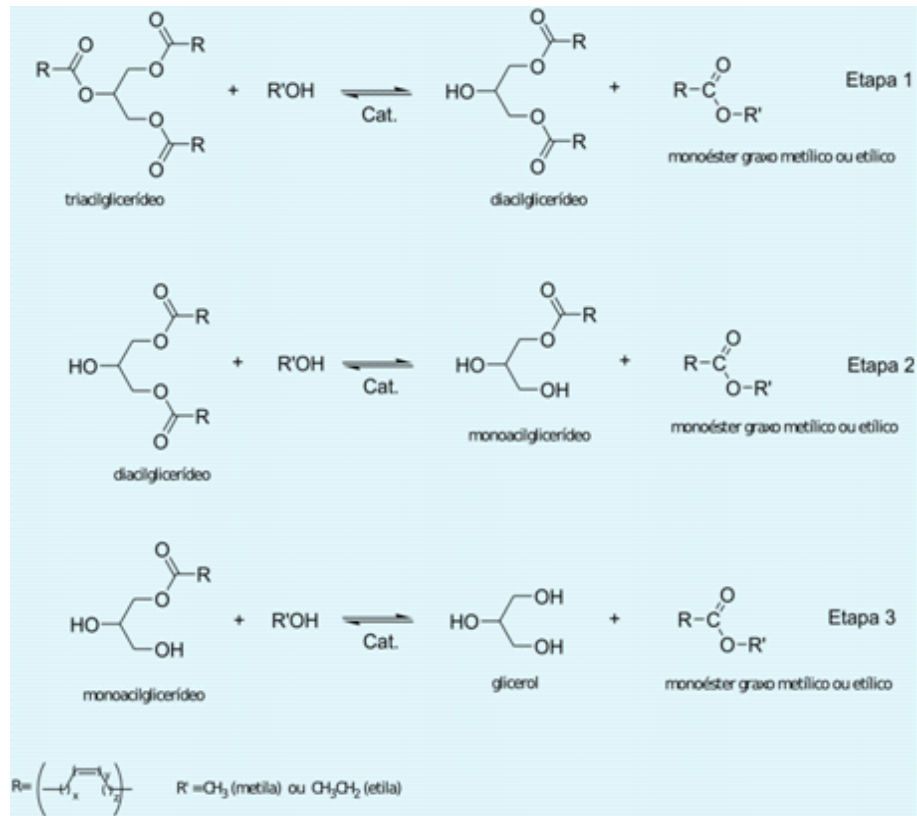


Figura 3 – Reação de transesterificação por etapas.
Fonte: MENEGHETTI, MENEGHETTI E BRITO (2013)

3.3 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação pode ser afetada por vários fatores, entre esses, os mais importantes são: a presença de ácidos graxos livres e umidade, o tipo de catalisador, o tipo de álcool, a razão molar de álcool: óleo, a concentração de catalisador, a temperatura de reação, o tempo de reação e a intensidade de agitação (SHARMA e SINGH, 2009).

3.3.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade

A umidade e o teor de ácidos graxos livres são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação. O óleo ou a gordura deve apresentar teor ácidos graxos livres abaixo de 3% para reação catalisada por base. Quanto mais alta a acidez da matéria prima, menor será a eficiência de conversão do triglicerídeo em biodiesel (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

A presença de água na matéria prima pode causar a desativação do catalisador e hidrólise dos triglicerídeos à diglicerídeos (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011). O excesso ou insuficiência de catalisador pode provocar a formação de sabões. Esse sabão pode aumentar a viscosidade ou formar géis que interferem na reação e na separação da glicerina (DEMIRBAS, 2008).

Os catalisadores heterogêneos apresentam baixa sensibilidade a umidade e ao índice de acidez de graxos livres.

Kumar e Li (2010) estudaram a transesterificação do óleo de algodão catalisada por nanocristalino de íons de lítio impregnado em CaO. A transesterificação do óleo de algodão tanto com o teor de umidade de 0,26% e ausência de acidez graxos livres quanto teor de acidez graxos livres de 0,31 % e livre de umidade utilizando catalisador homogêneo levou à formação de sabões, porém realizando a mesma reação utilizando o catalisador LiC-CaO permitiu a conversão completa do óleo em biodiesel.

Thinnakorn e Tscheikuna (2014) investigaram a transesterificação do oleína de palma utilizando o catalisador heterogêneo fosfato de sódio e observaram que a presença de água e de ácidos graxos livres afeta o estágio inicial da reação, no entanto não reduz o rendimento de ésteres.

Ezzah – Mahmudah et al. (2016) avaliaram a obtenção de biodiesel de óleo de fritura com elevado índice de ácidos graxos livres utilizando o catalisador Fe_2O_3/CaO alcançaram uma conversão de 90% de ésteres.

3.3.2 Temperatura de reação

A temperatura influencia diretamente na velocidade de reação. Apesar de elevada temperatura favorecer o aumento da velocidade de reação, essas podem diminuir a

viscosidade do óleo e acelerar a formação de sabões (KOH e GHAZI, 2011); (VERMA, SHARMA e DWIVEDI, 2016). Essa variável deve ser observada com cuidado, visto que a mesma deve ser menor que o ponto de ebulição do álcool. Se superior, a temperatura de ebulição do álcool irá ocorrer perda através da vaporização, que pode provocar a diminuição no rendimento do biodiesel (KOH e GHAZI, 2011).

Sandesh et al. (2016) avaliaram a síntese de biodiesel usando o catalisador CaSn(OH)_6 e observaram que a conversão máxima foi alcançada quando utilizaram uma temperatura de reação de 75°C.

3.3.3 Razão molar entre o álcool e óleo

A razão molar entre o álcool e óleo é uma das variáveis mais importantes que afeta o rendimento dos ésteres (LEUNG, WU e LEUNG, 2010). A elevada razão molar de álcool: óleo interfere na separação da glicerina devido ao aumento da solubilidade (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

Avhad et al. (2016) investigaram a transesterificação do biodiesel de óleo de abacate utilizando o catalisador óxido de cálcio enriquecido com glicerol em diferentes razões molar de etanol: óleo e alcançaram um rendimento máximo de ésteres de 91,18% e uma conversão 99,99% à uma razão molar álcool: óleo 9:1.

Guldhe et al. (2017) realizaram a síntese de biodiesel a partir de microalgas através da metanólise usando a zircônia tungstada como catalisador heterogêneo, o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo e as enzimas e alcançaram uma conversão de ésteres de 94,58%, 96,68 % e 91,7% utilizando uma razão molar álcool: óleo de 12:1, 30:1, 3:1 respectivamente.

3.3.4 Tempo de reação

O tempo de reação é outra variável que influencia diretamente na taxa de reação (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006). O tempo de reação pode variar muito, no entanto o excesso de tempo de reação pode diminuir o rendimento do éster (KOH e GHAZI, 2011).

Manique et al. (2016) avaliaram o tempo de reação para produção de biodiesel utilizando como catalisador heterogêneo a cinza do carvão leve e alcançaram uma conversão máxima de 95,5% com 2h de reação.

Kouzu, Kajita e Fujimori (2016) avaliaram a atividade catalítica do catalisador das conchas de vieira na transesterificação de óleo de canola e observaram que o tempo ótimo foi de 2h alcançando um rendimento máximo superior a 90%.

3.3.5 Tipo de álcool

O metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídeos à temperatura ambiente devido ao fato de ambos álcoois serem polares (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006). O metanol é o álcool mais utilizado devido ao baixo custo e as vantagens físicas e químicas (RAMADHAS, JAYARAJ e MURALEEDHARAN, 2005).

Urasaki et al. (2012) investigaram o efeito do metanol, do etanol, do propanol e do butanol na transesterificação de trioleína utilizando o catalisador CaO. A maior conversão do óleo em biodiesel foi usando o metanol. O etanol apresentou mais baixa reatividade não alcançando uma conversão de 100% em 120 min somente em 180 min. Já 1-propanol e 1-butanol alcançou uma conversão completa em 120 min.

Rubio-Caballero et al. (2013) utilizaram o etanol como álcool na transesterificação do biodiesel de óleo de girassol usando catalisador derivado de zincato de cálcio e alcançaram um rendimento superior a 95% de ésteres.

Farias et al. (2015) obtiveram biodiesel a partir da transesterificação etílica utilizando catalisadores CuO, ZnO e CeO₂ suportado em bentonita e observaram que a maior conversão alcançada foi de 88% quando utilizaram o ZnO impregnado em bentonita.

3.3.6 Intensidade de agitação

A intensidade de agitação é um parâmetro igualmente importante na produção de ésteres, pois é responsável pelo contato eficiente entre os reagentes e o catalisador, além de promover a expansão da área interfacial (LAKSHMI et al., 2011).

Rashid, Anwar e Knothe (2009) avaliaram a síntese de biodiesel de óleo de algodão. A intensidade de agitação a 600 rpm foi a condição ótima para obtenção de um rendimento máximo de ésteres de 96,9%.

3.3.7 Tipo e concentração de catalisador

A natureza do catalisador usado na produção do biodiesel é crucial na conversão do triglicerídeo em biodiesel (ATADASHI et al., 2013). A seleção adequada do catalisador depende da quantidade de ácidos graxos livres em óleo (CHOUHAN e SARMA, 2011). O catalisador homogêneo é mais utilizado no processo de transesterificação devido a sua rapidez e eficiência (ZHANG et al., 2003), porém a catálise homogênea apresenta dificuldade na separação do catalisador e facilita a formação de sabões. Diante dessa dificuldade, é necessário o uso do catalisador heterogêneo (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011).

A concentração do catalisador pode afetar o rendimento de éster. A adição do catalisador alcalino acima da concentração ótima provoca maior formação de sabões, portanto reduz o rendimento de éster. A insuficiência de catalisador resulta na conversão incompleta dos triglicerídeos em ésteres (KOH e GHAZI, 2011).

Antolín et al. (2002) realizaram a otimização da produção de biodiesel de óleo de girassol utilizando como catalisador o KOH. Os autores avaliaram a quantidade de catalisador e concluíram que 0,28% de KOH é a quantidade ideal de catalisador.

Cheng et al. (2016) sintetizaram biodiesel a partir de microalgas usando catalisador óxido de grafeno. Nesse estudo, o efeito da quantidade catalisador usado foi avaliado na obtenção de biodiesel, sendo observado que 5% de óxido de grafeno em metanol alcançaram uma conversão de ésteres de 95,1%.

3.4 MATÉRIA PRIMA OLEAGINOSA

No mundo existem mais de 350 matérias-primas identificadas como fonte potenciais para produção de biodiesel, tais como: a soja, a colza, o girassol e o pinhão manso (BASHA, GOPAL e JEBARAJ, 2009).

Segundo Lim e Teong (2010), a matéria prima para produção de biodiesel pode ser dividida em:

- Óleo vegetal comestível: colza, soja, amendoim, girassol, palma e óleo de coco;
- Óleo vegetal não comestível: pinhão manso, karanja, sea mango, algas e plantas halófitas;
- Os resíduos ou óleos reciclados;
- As gorduras animais: sebo, graxa amarela, gordura de frango e subprodutos de óleo de peixe.

O Brasil apresenta várias oleaginosas que possui grande potencial para a produção de biodiesel. Alguns exemplos podem ser visualizados na Figura 4 (CREMONEZ et al., 2015).



Figura 4 – Matéria – prima para a produção de biodiesel por região
 Fonte: Adaptado de BERGAMAN et al. (2013); CREMONEZ et al. (2015).

Atualmente, o Brasil utiliza o óleo de soja, a gordura bovina, o óleo de algodão, o óleo de fritura, a gordura de porco, a gordura de frango e outros materiais graxos como matéria prima para produção de biodiesel, conforme mostrada na Figura 5.

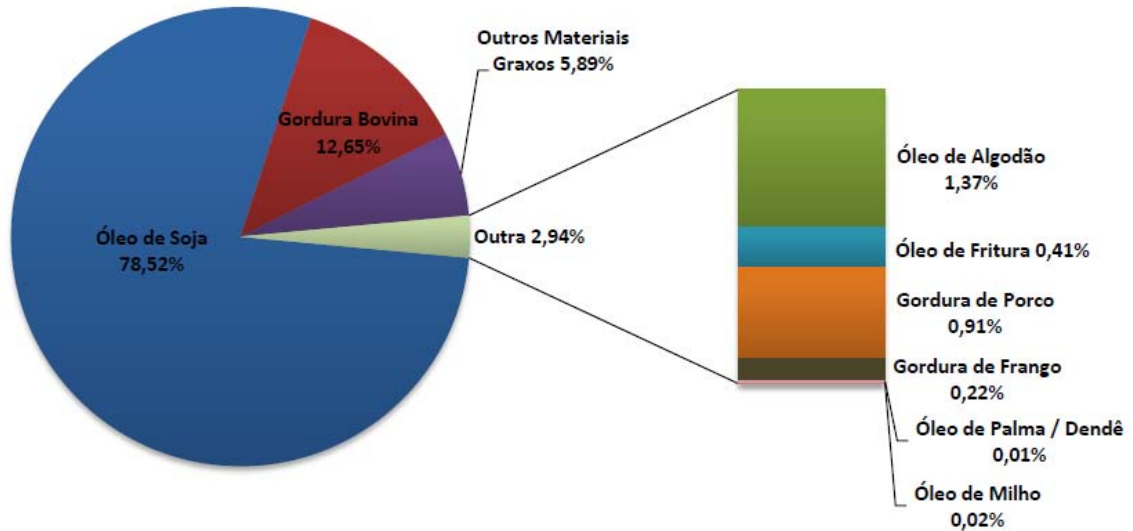


Figura 5 – Matéria – prima utilizada produção de biodiesel do mês de outubro de 2016.
 Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, (2016).

Conforme visto na figura 5, a soja é a principal matéria prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, em seguida a gordura bovina, portanto essas duas oleaginosas representam 91,17% matéria prima usada na produção de biodiesel. O uso de óleo de algodão, óleo de fritura, gordura de porco e frango e outros materiais graxos ainda é pequeno.

3.4.1 Óleo de algodão

O óleo de algodão é obtido a partir da semente de algodão, é um subproduto da etapa do descaroçamento do algodão para obtenção da fibra. O óleo de algodão é constituído principalmente por ácidos graxos saturados, sendo o mais comum o ácido palmítico, o qual corresponde a 22 – 26% da composição do óleo. Além disso, esse é composto em menor quantidade pelo ácido esteárico (2 – 5%), por traços de ácidos mirístico, arácídico e behênico. Os ácidos graxos monossaturados também estão presentes, tais como ácido oleico (15 – 20%) e ácido linoleico (49 – 58%) (RASHID, ANWAR e KNOTHE, 2009).

3.5 CATALISADOR

O catalisador exerce a função de promover a solubilização do álcool em óleo ou em gordura, conseqüentemente, aumenta a velocidade de reação (ATABANI et al., 2012)

3.5.1 Propriedades do catalisador

Segundo Bartholomew e Farrauto (1941), as propriedades do catalisador podem ser classificadas em:

- **Propriedade Dinâmica:** Aborda o comportamento do catalisador durante a reação, inclui a seletividade, a atividade e a estabilidade.
- **Propriedade física:** Incluem o tamanho da partícula, a densidade, o volume do poro, a porosidade, o tamanho do poro, a distribuição do tamanho do poro, a área superficial BET, a concentração de sítios ativos (área superficial catalítica) e a dispersão
- **Propriedade mecânica:** Força de compressão e a resistência ao atrito.
- **Propriedade química:** Acidez, a composição química, a estrutura química e o estado de oxidação da fase catalítica.

3.5.2 Desativação do catalisador

A desativação do catalisador é a perda da atividade catalítica e ou da seletividade ao longo do tempo, é um problema de grande e contínua preocupação do processo catalítico industrial. A desativação é inevitável, mas pode ser retardada e revertida (BARTHOLOMEW, 2001).

De acordo com Moulinj, Diepen e Kapteijn (2001), a desativação pode ser causada por envenenamento, pela incrustação, pela degradação térmica (sinterização e evaporação), pela corrosão ou por lixiviação. O envenenamento e a incrustação podem ser regenerados de alguma forma e enquanto a sinterização, a evaporação e a lixiviação podem ser recuperadas por dispersão do material catalítico ou restaurados os sítios ativos por deposição de vapor químico.

3.5.3 Etapas de preparação do catalisador

Segundo Haber, Block e Delmon (1995), as etapas de preparação do catalisador são diversas e cada catalisador pode ser produzido por diversas rotas. Os catalisadores são preparados a partir de três fases:

- Preparação do sólido primário;
- Obtenção o precursor de catalisador através do processamento desse sólido primário;
- Ativação do precursor para obter o catalisador ativo.

3.5.3.1 Calcinação

A calcinação é um tratamento térmico em alta temperatura, cuja a finalidade é realizar a decomposição e a volatilização dos vários precursores do catalisador formado na preparação, tais como carbonatos (BARTHOLOMEW, 2001).

Segundo Richardson (1989), durante a calcinação vários processos ocorre:

- 1) A perda de água ou CO₂;
- 2) Alterações da distribuição dos tamanho dos poros;
- 3) A formação de fase ativa;
- 4) Tratamento da superfície;
- 5) Estabilização das propriedades mecânicas.

As variáveis que influenciam na calcinação são: a temperatura, o tempo, a taxa de aquecimento, a atmosfera e a massa. Quando a amostra é exposta por longo tempo a uma elevada temperatura ocorre a sinterização e, conseqüentemente a diminuição da área superficial. Além disso, esse processo pode alterar a estrutura cristalina do material. Portanto, a característica física do produto depende dessas variáveis (ERTL, KNOZINGER e WEITKAMP, 1997).

3.5.4 Classificação do catalisador

Os catalisadores utilizados na reação química para síntese de biodiesel são classificados em: homogêneos (ácido e básico) e heterogêneos (ácido, básico e enzimático) (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2010).

O catalisador homogêneo é um composto que está na mesma fase dos reagentes (SHARMA, SINGH e KORSTAD, 2011), sendo o mesmo muito eficaz, porém sua remoção da mistura de biodiesel e glicerina exige várias lavagens, com isso requer grande quantidade de energia, água e tempo. Além disso, esse tipo catalisador não pode ser reutilizado (SARIN, 2012).

O catalisador heterogêneo está presente em uma fase diferente dos reagentes (SHARMA, SINGH e KORSTAD, 2011). Dentre esses catalisadores estão: a zeólita, o óxido metálico, o KNO_3 suportado sobre Al_2O_3 , o $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, o BaO , o SrO , o MgO e o CaO . O catalisador heterogêneo básico geralmente é insolúvel, portanto é separado por uma filtração simples e pode ser reutilizado diversas vezes (XIE, PENG e CHEN, 2006), é considerado uma tecnologia verde devido a possibilidade de reutilização do mesmo, geração de pouca ou nenhuma água residual durante o processo e a facilidade de separação entre o biodiesel e a glicerina (SARIN, 2012).

O óxido de cálcio tem ganhado destaque entre as pesquisas no mundo todo como catalisador na reação transesterificação para produção de biodiesel (SHARMA, SINGH e KORSTAD, 2011). O CaO pode ser obtido a partir da calcita e dos resíduos: casca de ovos ou conchas de moluscos (BORGES e DÍAZ, 2012). O CaO de casca de ovo está sendo utilizado nos últimos anos para catálise de biodiesel (MARINKOVIĆ et al., 2016).

3.6 CATALISADOR: ÓXIDO DE CÁLCIO DE CASCA DE OVO

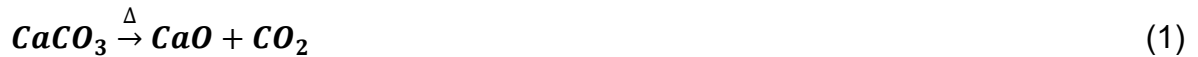
A casca de ovo é composta pelo carbonato de cálcio, o principal mineral, mas é constituído ainda por menores quantidades de óxido magnésio, óxido de sódio, trióxido de alumínio, e entre outros. A composição inorgânica da casca de ovo é apresentada na tabela 1 (CHO e SEO, 2010).

TABELA 1 – COMPONENTES INORGÂNICOS DA CASCA DE OVO *IN NATURA*.

Componente inorgânico	Composição (%)
Na ₂ O	0,1
MgO	0,5
Al ₂ O ₃	Traços
SiO ₂	-
P ₂ O ₅	0,2
SO ₃	0,1
K ₂ O	-
CaCO ₃	99,0
SrO	-

Fonte: CHO E SEO, (2010).

O CaO da casca de ovo pode ser sintetizado a partir da calcinação, ou seja, através um tratamento térmico responsável pela decomposição do carbonato de cálcio em óxido de cálcio, conforme a equação 1 (YAN, GRACE e LIM, 2010).



3.6.1 Desativação do CaO

A desativação do CaO pode ocorrer pela absorção CO₂ e H₂O oriundos da atmosfera pelos sítios catalíticos e pela contaminação dos reagentes (presença de água). Além disso, existem outras causas específicas para a desativação do catalisador tais como a neutralização dos sítios catalíticos com ácidos graxos livres e a lixiviação do catalisador. Essa última afeta o tempo de vida útil do catalisador e favorece a obtenção de biodiesel de má qualidade devido ao elevado teor de cálcio lixiviado (KOUZU e HIDAKA, 2012).

3.6.2 Mecanismo de reação catalisada por CaO

O mecanismo de reação de transesterificação metílica catalisada por CaO está esquematizado na Figura 6. Na primeira etapa ocorre a dissociação do CaO. Em seguida, na segunda etapa, ocorre a dissociação do CH₃OH. Na terceira etapa, o metanol reage com íon hidróxido e, assim, forma os ânions metóxido. O ânion ataca o carbono da carbonila do triglicerídeo e forma o tetraédrico intermediário. O rearranjo do tetraédrico intermediário resulta na formação de ânions diglicerídeos e éster metil (biodiesel) (BORO, DEKA e THAKURB, 2012). Em seguida, o metóxido ataca outro átomo de carbono da carbonila do diglicerídeos, formando um mol de éster e o monoglicerídeos. Finalmente, o metóxido ataca o monoglicerídeos formando três mols de ésteres e um mol de glicerol.

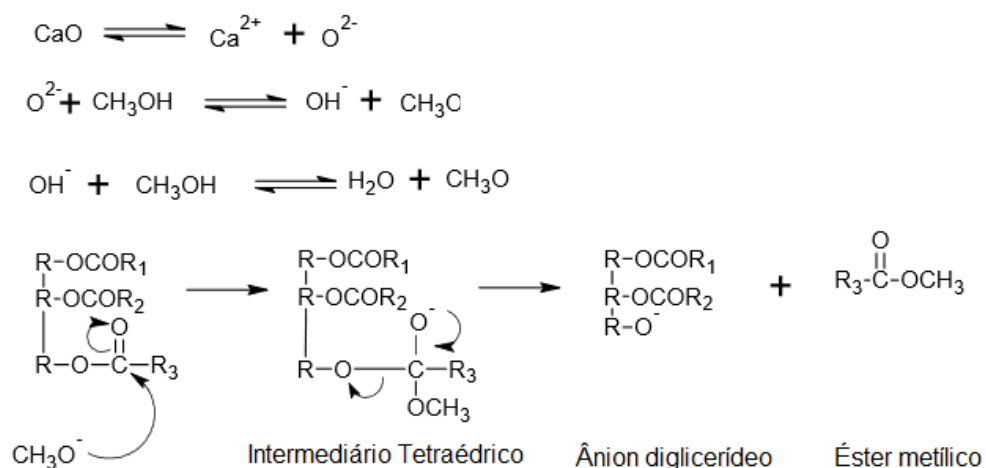


Figura 6 – Mecanismo de transesterificação catalisada por CaO
Fonte: LIM, MANIAM E HAMID (2009).

3.6.3 Efeito da temperatura de calcinação da casca de ovo

Wei, Xu e Li (2009) avaliaram a temperatura de calcinação na faixa de 200 – 1000°C. A casca de ovo calcinada acima de 800 °C apresentou maior atividade, com um rendimento de ésteres 97 –98%, portanto o melhor desempenho catalítico. Quando a casca de ovo foi submetida à 700°C obteve um rendimento de ésteres 90%. Quando a temperatura de calcinação foi inferior a 600°C apresentou baixa atividade catalítica e o rendimento de ésteres inferior a 30% devido a não formação de óxido de cálcio. A

casca de ovo que foi submetida um aquecimento inferior a 700°C, mostrou característico o CaCO₃, porém acima de 700°C mostrou-se característico o CaO. Tais informações foram confirmadas por difração de raio – X.

Vyria - Empikul et al. (2012) estudaram a temperatura de calcinação na faixa de 700 – 1000 °C e o tempo de 0,5 – 8 h. A perda de massa da amostra foi dominante na faixa de 700 – 850 °C a cerca de 50%. Acima de 850°C, a perda massa foi mantida quase constante. A temperatura de 800°C foi escolhida como adequada para a produção do catalisador CaO em virtude do tempo de preparação e do consumo de energia. Sendo assim, o catalisador foi produzido a 800 °C por 4 h. A temperatura de calcinação e tempo ótimos foram 800°C e 2 – 4 h. O tempo curto e a baixa temperatura causa a formação incompleta da fase ativa do CaO, enquanto que o longo tempo e a alta temperatura provocam a sinterização das partículas do catalisador.

El Gendy, Deriase e Hamdy, (2015) avaliaram a temperatura de calcinação na faixa de 400 – 1110°C por 2h. A perda de massa da amostra abaixo de 650°C foi de apenas 5%, a qual foi referente à remoção da água e dos compostos orgânicos. Uma perda de massa mais significativa, 47%, ocorreu na faixa de 700 – 800°C, especificamente em 787°C e permaneceu constante até 1100°C. A temperatura de calcinação escolhida, assim como Vyria –Empikul (2012), foi 800°C, em virtude do tempo de preparação, do consumo de energia e do custo de preparação do catalisador.

3.7 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BIODIESEL

Segundo ANP (2014), a especificação dos padrões de qualidade do biodiesel no Brasil deverá ser feita de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

O biodiesel pode ser caracterizado pelas suas propriedades físico-químicas. Essas propriedades são determinadas pelos perfis de composição da matéria prima de origem, portanto a propriedade pode variar muito de acordo com a matéria utilizada na produção de biodiesel (HOEKMANA et al. 2012).

3.7.1 Propriedades físicas do biodiesel

As principais propriedades físicas do biodiesel são: o aspecto, a viscosidade, a densidade, a lubricidade, o ponto de névoa, o ponto de fluidez, o ponto de fulgor, o poder calorífero e o índice de cetano (SARIN, 2012).

3.7.2 Propriedades químicas do biodiesel

As principais propriedades químicas do biodiesel são: o teor de enxofre, o poder de solvência, a corrosividade e a cinza sulfatada (SARIN, 2012)..

O controle de qualidade do biodiesel é extremamente importante e deve ser feito de modo evitar danos nos motores veiculares (NAVAJAS et al. 2013). A tabela 2 mostra os parâmetros de controle seus significados e os seus efeitos.

TABELA 2 – PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL E DESEMPENHO DO MOTOR.

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da “limpeza”	Reação com éster Crescimento microbiano Formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio Indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material protéico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolipídios metais de óleos usados	Danos ao motor Entupimento de injetores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres e de água.	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósitos de carbonos no motor
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, esterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor
Mono, di e triacilglicerídios	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor Formação de sabão
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e Corrosão Resíduos

Fonte: KRAUSE, (2008).

3.8 PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO O CATALISADOR: ÓXIDO DE CÁLCIO ORIUNDO DA CASCA DE OVO

Wei, Xu e Li (2009) foram os pioneiros na utilização de óxido cálcio a partir da casca de ovo como catalisador na transesterificação metílica do óleo de soja. As cascas de ovo foram lavadas com água deionizada, em seguida foram secas em estufa durante

24h a 100 °C e depois calcinadas em uma faixa de temperatura de 200 – 1000 °C por 2h. A condição ótima para obtenção de biodiesel foi alcançada usando uma razão molar metanol: óleo 9:1, 3% em massa do catalisador de casca de ovo calcinado (1000 °C por 2h), temperatura de reação de 65 °C durante 3h obtendo, assim, rendimento de 95%.

Sharma, Singh e Korstad, (2010) utilizaram o catalisador de óxido de cálcio oriundo da casca de ovo para produção de biodiesel a partir de óleo de karanja. A casca de ovo foi lavada inicialmente com água da torneira e depois com água destilada, seca em estufa à 105 °C durante 24h, triturada e calcinada à 900 °C durante 2h. A condição ótima de reação foi observada utilizando uma razão molar metanol: óleo 8:1, 2,5% massa do catalisador, 65 °C durante 2,5h e obteve uma conversão de ésteres de 97,43%.

Viriya-empikul et al. (2010) estudaram o CaO obtido a partir da casca de ovo, caracol maçã de ouro e meretriz Vênus como catalisador para a obtenção de ésteres metílicos de óleo de oleína de palma através transesterificação. As cascas foram calcinadas a 800 °C com o tempo ótimo de 2 - 4 h. Todos os catalisadores apresentam elevada atividade catalítica com a produção de ésteres superior a 90%. Entre os catalisadores estudados a casca de ovo apresentou maior atividade catalítica. A condição ótima foi alcançada utilizando uma razão molar metanol: óleo de 12:1, a 60 °C, com 10% de catalisador durante 2 h obteve uma conversão de 94,1% de ésteres.

Khemthong et al. (2012) estudaram a produção de biodiesel de óleo de palma com metanol utilizando como catalisador, o CaO oriundo da casca de ovo. As cascas de ovo foram lavadas com água da torneira e então foram secas e calcinadas a 800 °C com uma taxa de aquecimento 10 °C/min durante 4 h. O teste catalítico utilizou-se micro-ondas invés do aquecimento convencional e observou-se que essa nova metodologia é melhor do que a metodologia convencional. A condição ótima foi alcançada quando teor de ésteres foi de 96,7%, em um tempo de reação de 4 min. com 900 W de potência (micro-ondas), utilizando uma razão de metanol: óleo foi de 18: 1 e uma concentração de catalisador de 15%.

Buasri et al. (2013) investigaram óleo de palma para síntese de ésteres metílicos usando como catalisador óxido de cálcio proveniente da casca de ovo de galinha e casca de ovo de pato. As cascas de ovos foram lavadas com água, foram secas e calcinadas entre 600°C e 900°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante 4 h. O catalisador de casca de ovo apresentou melhor atividade catalítica e a condição

ótima foi alcançada utilizando uma temperatura de 65 °C, uma razão molar metanol: óleo de 9:1, um tempo de reação de 4 h, uma concentração de catalisador de 20% massa em relação ao óleo e obtendo uma conversão de 94%.

Jazie, Pramanik e Sinha (2013) usaram o catalisador de óxido de cálcio, obtido a partir da casca de ovo, na produção de biodiesel de canola. As cascas de ovo foram lavadas com água da torneira, em seguida por duas vezes usando água destilada, foram secas a 105 °C durante 24 h. Posteriormente, foram moídas e calcinadas na faixa de temperatura de 200 – 900 °C durante 2h. A condição ótima foi utilizando uma razão molar metanol: óleo de 9:1, usando 3% de catalisador (calcinado a 900°C) e a reação foi realizada a 60°C durante 3h obtendo um rendimento de biodiesel predito de 96%.

Navajas et al. (2013) estudaram a transesterificação do óleo de fritura para produção de biodiesel utilizando o catalisador derivado de cascas do ovo obtidas de locais diferentes. Esses materiais foram lavados com água destilada posteriormente foram secos em estufa a 100 °C por 24 h, em seguida foram trituradas e calcinada em uma mufla a 900°C durante 2h com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. A condição ótima foi alcançada utilizando uma razão molar metanol: óleo de 24:1, uma concentração de catalisador de 4% durante 5h obtendo um rendimento de ésteres 100%.

Correia et al. (2014) avaliaram os ésteres metílicos de óleo de girassol utilizando como catalisador, o óxido de cálcio obtido a partir da casca do caranguejo e da casca de ovo. As cascas foram lavadas com água morna, em seguida, foram secas em uma estufa a 100°C por 2 h, trituradas e peneiradas, calcinadas a 900 °C por 2 h com taxa de aquecimento 30 °C/min. Observaram que a casca de ovo calcinada foi a que apresentou melhor desempenho. A condição ótima para transesterificação utilizou uma razão molar metanol óleo: de 9:1, 3% de concentração de catalisador, uma temperatura de 60°C, um tempo de reação 4h com a agitação 1000 rpm obtendo uma conversão de ésteres 97,75%.

Cuaca, Wendi e Taslim (2014) utilizaram a casca de ovo como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel a partir do sebo bovino. As cascas de ovos calcinadas a 900 °C por 2 h. A condição ótima foi alcançada quando utilizou 3% de concentração de catalisador, uma razão molar óleo: metanol de 9:1, um tempo de reação 1.5 h e uma temperatura de reação 55 °C, e assim obteve um rendimento de 82,43% de biodiesel.

Niju, Begum e Anantharaman (2014) relatam obteve biodiesel a partir de óleo de fritura usando catalisador heterogêneo de casca de ovo. As cascas foram lavadas com água da torneira, em seguida, com água destilada por duas vezes, seca em estufa a 105 °C durante 24 h, calcinada a 900°C por 2,5 h, obtendo uma conversão de biodiesel de 96,11%. Esses dados foram obtidos na condição ótima em que se utilizou 3% de catalisador, razão molar metanol: de óleo: de 9:1, temperatura de reação de 65 °C e tempo de reação de 3h.

Chavan et al. (2015) utilizaram o catalisador heterogêneo proveniente da casca de ovo para produção de biodiesel a partir do pinhão manso. As cascas de ovos foram lavadas, em seguida secas em estufa a 110°C durante 24 h. Após secagem deste material foram trituradas em moinho de bola, calcinadas (25 – 900 °C) durante 2,5 h. A melhor condição foi quando utilizou uma razão molar metanol: óleo 8:1, 2% de catalisador, a uma temperatura de 65 °C e com tempo 2,5 h a partir óxido de cálcio obtido 900 °C e com rendimento de ésteres 90%.

Majhi e Ray (2015) utilizaram óleo de soja usado e catalisador a partir de casca de ovo para produzir biodiesel. As cascas de ovos foram lavadas com água da torneira, secas durante 48 - 50 h diretamente ao sol, trituradas, peneiradas e calcinados entre 700 e 900 °C durante 2h. A condição ótima foi alcançada utilizando uma temperatura contante 65°C, com razão molar metanol: óleo de 18:1, um tempo de 3h e 10% de massa de catalisador/óleo de catalisador e assim obteve uma conversão de 90% de ésteres.

Tan et al. (2015) utilizaram o óleo de fritura para produção de biodiesel utilizando catalisador CaO oriundo de casca de ovo de galinha e casca de ovo de avestruz. As cascas de ovo foram lavadas com sabões e água destilada, secas em estufa à 100 °C, durante 24h e, em seguida, triturada e calcinadas a 1000 °C, durante 4h. Utilizaram uma razão molar de 12:1, uma concentração de catalisador de 1.5% massa de catalisador/óleo, uma temperatura de reação de 65 °C, um tempo de reação de 2 h e uma intensidade de agitação de 250 rpm. Assim obteve uma conversão de ésteres 94% para a casca de ovo e enquanto para avestruz de 96%.

A tabela 3 apresenta as condições para produção de biodiesel utilizando catalisadores CaO oriundos de casca de ovo. Nessa tabela, T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, I.A. é a intensidade de agitação, (B) corresponde ao biodiesel que pode ser expresso em rendimento de ésteres, em conversão em ésteres e teor de éster.

TABELA 3 – AS CONDIÇÕES PARA SÍNTESE DE BIODIESEL UTILIZANDO O CATALISADOR HETEROGÊNEO CaO OBTIDO A PARTIR DA CASCA DE OVO.

ÓLEO	RM	T (°C)	t (h)	% C	I.A. (rpm)	B(%)	Referência
Soja	9:1	65	3	3	-	95*	Wei, Xu e Li (2009)
Soja	18:1	65	3	10	-	90**	Majhi e Ray, (2015)
Palma	18:1			15	-	96,7***	Khemthong et al., (2012)
Palma	9:1	65	4	20	-	94**	Buasri et al., (2013)
Oleína de palma	12:1	60	2	10	-	>94,1**	Vyria-Empikul et al., (2010)
Óleo de fritura	24:1	60	5	4	-	100*	Navajas et al., (2013)
Óleo de fritura	9:1	65	3	3	-	95,05**	Niju, Begum e Anantharaman (2014)
Óleo de fritura	12:1	65	2	1,5	250	94**	Tan et al., (2015)
Canola	9:1	60	3	3	-	96*	Jazie, Pramanik e Sinha (2013)
Girassol	9:1	60	3	3	1000	97,75**	Correia et al. (2014)
Pinhão manso	8:1	65	2,5	2	-	90*	Chavan et al. (2015)
Karanja	8:1	65	2,5	2,5	-	97,43**	Sharma, Singh e Korstad (2010)
Sebo bovino	9:1	55	1,5	3	-	82,43*	Cuaca, Wendi e Taslim (2014)

*Rendimento de éster

**Conversão em éster

***Teor de éster

Observa-se que foram utilizadas diferentes matérias primas oleaginosas para a produção de biodiesel, sendo que o óleo de fritura foi o mais utilizado. Mesmo o biodiesel obtido a partir de diferentes oleaginosas alcançaram produzir biodiesel com êxito.

O rendimento máximo de éster foi alcançado quando utilizou uma elevada razão molar álcool: óleo e um longo tempo e em baixa temperatura e curto tempo foi alcançado um rendimento baixo.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA – PRIMA

O óleo de algodão refinado da marca Saúde foi a matéria – prima oleaginosa utilizada na obtenção do biodiesel.

As cascas de ovos brancos foram coletadas domesticamente para síntese do catalisador.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO

Os parâmetros físico-químicos determinados na caracterização do óleo de algodão refinado foram o índice de acidez, o índice de saponificação, a umidade, a massa específica e a viscosidade.

4.2.1 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada através da adaptação na norma da ABNT NBR 11115 (ABNT, 2014). Pesou-se 5 g de óleo de algodão refinado em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionou 100 mL da mistura éter etílico e etanol (1:1) e 5 gotas de fenolftaleína. Titulou-se o conteúdo do erlenmeyer com uma solução padrão de hidróxido de potássio aquoso 0,1N, até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez é expresso através da equação 2.

$$IA = \frac{56,1 * V * N}{M} \quad (2)$$

Na equação 2, *IA* é o índice de acidez em (mg KOH/g); *V* é o volume gasto da solução de KOH na titulação (mL) e *M* é massa da amostra (g). O valor de 56,1 equivale a massa molar do KOH.

4.2.2 Índice saponificação

A determinação do índice saponificação foi baseada na norma da ABNT NBR 10448 (ABNT, 2012). Pesou-se 2 g de óleo de algodão refinado em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionou 20 mL da solução alcoólica de KOH (4%), adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu o sistema até a ebulição branda durante 30 min. Após 30 min, adicionou-se 5 gotas de fenolftaleína. Titulou-se a quente o conteúdo do erlenmeyer com uma solução padrão HCl aquoso 0,5N, até o desaparecimento da coloração rósea. O índice de saponificação é expresso através da equação 3.

$$IS = \frac{56,1 * (V_0 - V_1) * N}{M} \quad (3)$$

Na equação 3, IS é o índice de saponificação (mg KOH/g), V_0 é o volume de solução de HCl gasto na prova do branco (mL), V_1 é o volume de solução de HCL gasto com a amostra (mL), N é a normalidade exata da solução do ácido clorídrico (N) e M é a massa da amostra.

4.2.3 Umidade

A umidade foi medida em uma balança determinadora de umidade da marca Shimadzu e do modelo MOC – 63U.

4.2.4 Massa específica

A massa específica do óleo de algodão foi medida em um densímetro digital da marca Anton Paar e do modelo DM 4500 M.

4.2.5 Viscosidade

A viscosidade do óleo de algodão foi medida em um viscosímetro digital da marca Nahita e do modelo 807/2.

4.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A casca de ovo inicialmente foi lavada com água destilada para remover as impurezas e toda matéria orgânica aderida à casca. Após a lavagem, as cascas de ovos foram secas numa estufa a 105 °C durante 2 h. Em seguida, as cascas foram trituradas com um auxílio de almofariz e pistilo, em seguida foi utilizado um triturador para a obtenção de um pó fino. A amostra triturada foi peneirada a seco, submetida a vibração durante 5 min em um conjunto de peneiras de aberturas 16, 20, 28, 35 *mesh* utilizando um agitador de peneira. A amostra peneirada foi inserida em uma bandeja de alumina retangular e calcinada em forno de alta nas condições descritas na tabela 4. Após a calcinação, os catalisadores foram armazenados em frascos e colocados no dessecador, para evitar reação com a umidade e o ar atmosférico. Os catalisadores foram denominados C800, C900 e C1000, essa nomenclatura foi de acordo com a temperatura de calcinação.

TABELA 4 – CONDIÇÕES DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Catalisador	T (°C)	t (h)	Q (°C/min)
C800	800	2	5,0
C900	900	2	5,0
C1000	1000	2	5,0

A preparação do catalisador de casca de ovo está ilustrada na Figura 7.



Figura 7 – Desenho esquemático da preparação do catalisador.

A perda de massa percentual (%*m*) foi calculada pelo método gravimétrico a partir da equação 4.

$$(\%m) = \frac{m_{ai} - m_{af}}{m_{ai}} * 100 \quad (4)$$

Na equação 4, m_{ai} é a massa de amostra antes da calcinação (g) e m_{af} é a massa da amostra após a calcinação (g).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR: CASCA DE OVO IN NATURA E DOS CATALISADORES

A caracterização da casca de ovo *in natura* e casca de ovo calcinada foi realizada determinando a basicidade do catalisador e a força dos seus sítios básicos (indicador Hammett). Além disso, foi feita a identificação dos componentes (DRX), identificação da morfologia (MEV), da estabilidade térmica e da perda de massa (TGA).

4.4.1 Basicidade

A determinação qualitativa da força dos sítios básicos da casca de ovo *in natura* e dos catalisadores foi determinada a partir da metodologia adaptada de Silva, (2013). Os indicadores utilizados foram: alaranjado de metila (pKa = 3,5), vermelho de metila (pKa = 5), azul bromotimol (pKa = 7,10), fenolftaleína (pKa = 9,8) e índigo carmim (pKa = 12,2). Pesou-se aproximadamente 25 mg da amostra de casca de ovo *in natura* e dos catalisadores. Adicionou-se 1 mL de solução de indicador em metanol 0,1% nas amostras. A mistura foi agitada manualmente por alguns segundos, em seguida deixou-se em repouso por 24 h para a observação da cor da mistura.

4.4.2 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raio – X foi utilizada para identificar os compostos cristalinos e a estrutura cristalina da casca de ovo *in natura* e nas cascas de ovo que foram calcinadas em diferentes temperaturas. As amostras foram analisadas num difratômetro Shimatzu Lab X XRD 6000, utilizando uma radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 30 mA e 40 kV, a um passo de varredura de 3 $^\circ$ /min numa faixa de varredura de 2 θ de 10 $^\circ$ a 80 $^\circ$.

4.4.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A avaliação da estabilidade térmica das cascas de ovo *in natura* e calcinadas em diferentes temperaturas foi realizada pela termogravimetria em uma termobalança Shimatzu TGA 50, na faixa de temperatura de 30 – 1000 $^\circ\text{C}$ e a uma taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ sob uma atmosfera inerte de argônio à fluxo de 50 mL/min.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia foi verificada através das imagens da microestrutura superficial das amostras em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu.

4.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação foi realizada utilizando um reator encamisado de 500 mL, equipado com um agitador mecânico, com um sistema de condensação e a temperatura foi mantida constante através de um circulador de água termostaticado.

Pesou-se o óxido de cálcio e adicionou-se a um béquer de 250 mL contendo metanol. Essa mistura permaneceu sob agitação constante durante 1,5 h à temperatura ambiente. Vencido o tempo de agitação, o metóxido de cálcio foi adicionado ao reator contendo óleo de algodão à 60 °C. O reator operou sob agitação constante durante 3h, utilizando uma razão molar de metanol: óleo de 9:1, 3% catalisador (massa de catalisador/óleo). Retirou-se uma alíquota cada 30 min de reação para realizar o monitoramento cinético da reação.

Após o término da reação, o catalisador foi separado através da centrifugação durante 30 min à 3200 rpm, em seguida, a mistura reacional foi transferida para o funil de decantação, para promover a separação dos ésteres metílicos e da glicerina, onde o sistema ficou em repouso por 18 h. Após a decantação, o biodiesel foi purificado com resina de troca catiônica usada para purificação de água para remoção do cálcio. A quantidade de resina utilizada foi de 30% em massa de resina/massa de biodiesel. O biodiesel purificado em um rotaevaporador a vácuo que operou a 40 rpm e 70 °C com a finalidade de remover o metanol.

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

da interface de 250 °C. A determinação dos ésteres metílicos foi realizada por comparação com os espectros de massas da biblioteca do equipamento Wiley 7.

4.5.1 Composição química do biodiesel

A composição química do biodiesel foi realizada pela análise em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização de chama (CG-DIC) CG-2010 Plus (Shimadzu). A fase estacionária usada foi a coluna capilar SGE HT5 Aluminum Clad (25 m x 0,32 mm id x 0,1 µm). O nitrogênio foi usado como gás de arraste. A temperatura inicial usada foi de 45 °C por 1 minuto, elevada até 180 °C a uma taxa de 15 °C/minuto. A temperatura foi elevada para 230 °C a uma taxa de 7 °C/minuto, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. A temperatura foi elevada para 380 °C a uma taxa de 10 °C/minuto, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 380 °C. Foi injetada 1 µL da amostra do biodiesel dissolvido em hexano. A vazão da coluna foi de 1,2 mL/minuto. Os gases hidrogênio e ar sintético foram empregados para chama do detector adaptado de Pereira, (2011).

4.5.2 Determinação qualitativa do biodiesel

A análise qualitativa da conversão do óleo em biodiesel foi realizada por cromatografia em camada delgada (CCD). Na fase móvel, foi utilizada uma mistura de éter petróleo, éter etílico e ácido acético glacial. Como fase estacionária foi utilizada a placa de sílica, na qual foi aplicada os triglicerídeos e éster de ácidos graxos. A amostra foi diluída em etanol. O procedimento realizado está ilustrado na Figura 8. Aplicou-se a amostra na placa juntamente com o óleo e, assim, a placa foi introduzida na câmara de eluição e removida quando o solvente tinha percolado quase totalmente a placa. Após a eluição, a placa foi retirada da cuba e foi encaminhada para secagem. Em seguida, essa placa foi introduzida e deixada em repouso em uma cuba contendo cristais de iodo para revelação da mesma (MELO, 2012).

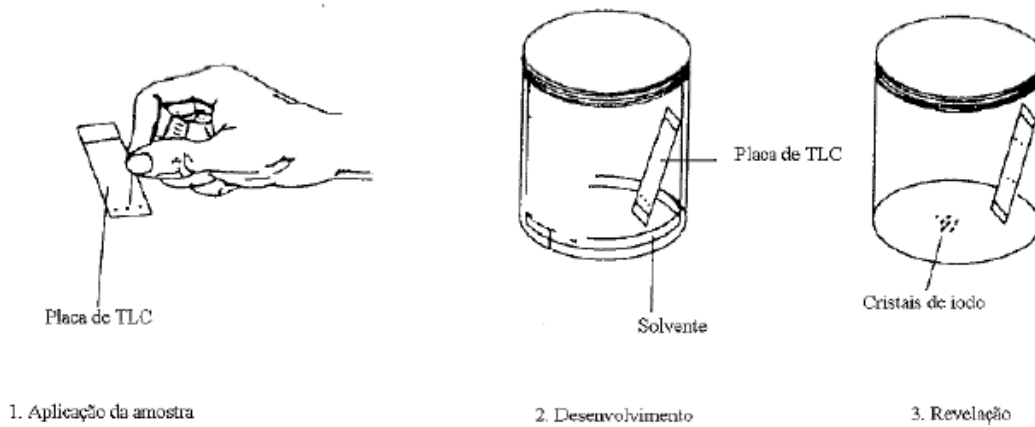


Figura 8 – (1) Aplicação da amostra na placa cromatográfica (2) Eluição da placa cromatográfica; (3) Revelação de uma placa cromatográfica em cuba de iodo.

Fonte: Adaptado MELO, (2012).

4.5.3 Determinação quantitativa do biodiesel

O rendimento percentual do biodiesel puro, dado por R (%), foi calculado através da equação 5.

$$R(\%) = \frac{m_{bio} * MM_{\acute{o}leo} * E}{3 * m_{\acute{o}leo} * MM_{bio}} * 100 \quad (5)$$

Na equação 5, m_{bio} é a massa de biodiesel de óleo de algodão purificado (g), $MM_{\acute{o}leo}$ é a massa molar do óleo de algodão (g/mol), E é a pureza do biodiesel em teor de ésteres (%), MM_{bio} é a massa molar do biodiesel de óleo de algodão (g/mol) e $m_{\acute{o}leo}$ é a massa de óleo de algodão (g).

4.6 DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁLCIO NO BODIESEL

Após o ensaio reacional, foi retirada uma alíquota de biodiesel centrifugado e foi determinado o teor de cálcio lixiviado a partir da adaptação da metodologia descrita por Soares (2009), no qual baseia na titulação complexométrica usando EDTA como titulante e negro de eriocromo – T como indicador em uma solução tampão de amônio

pH 10. Pesou-se 1 mL de biodiesel e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 25 mL de etanol, em seguida adicionou-se 1 mL de tampão pH 10 contendo $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e agitou-se. Posteriormente, adicionou-se uma pequena quantidade de indicador eriocromo – T e agitou-se para a efetiva dissolução do mesmo. Titulou-se lentamente com solução de EDTA 0,01M.

O teor de cálcio foi calculado através da equação 6.

$$Ca^{2+} = \frac{V * M * MM}{m} \quad (6)$$

Nessa equação, Ca^{2+} é o teor de cálcio, o qual é expresso em $\left(\frac{mg}{kg}\right)$, V é o volume de EDTA gasto é expresso em (L), M é a molaridade do EDTA (M), MM é a massa molar do cálcio e m é a massa do biodiesel (kg).

4.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL DE ALGODÃO

As análises físico-químicas para caracterização do biodiesel de algodão foram através do aspecto, do índice de acidez, do teor de umidade, da viscosidade, da massa específica, do teor de cinza e do teor de cálcio.

4.7.1 Aspecto

Esta análise foi realizada com teste visual de acordo com Pinto, (2010) para verificar a presença de impurezas como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser decorrente da presença de água.

4.7.2 Viscosidade cinemática a 40°C

O método de determinação de viscosidade do biodiesel seguiu a norma ABNT NBR 10441 (ABNT, 2014). Este método utiliza um viscosímetro Cannon-Fenske em banho termostático a 40 °C. Pesou-se 7 mL de amostra e colocou no viscosímetro, e em seguida, mediu-se o tempo de escoamento desta amostra sob gravidade no capilar. A viscosidade cinemática a 40°C foi calculada através da equação 7.

$$v = k * t \quad (7)$$

Na equação 6, v é a viscosidade cinemática expressa em $\left(\frac{mm^2}{s}\right)$, k é a constante do viscosímetro $\left(\frac{mm^2}{s^2}\right)$, t é o tempo de escoamento do fluido (s).

4.7.3 Índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi realizada através da adaptação na norma da ABNT NBR 11115 (ABNT, 2014). Pesou-se 5 g de óleo de algodão refinado em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida adicionou 100 mL da mistura éter etílico e etanol (1:1) e 5 gotas de fenolftaleína. Titulou-se o conteúdo do erlenmeyer com uma solução padrão de hidróxido de potássio aquoso 0,1N até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez é expresso através da equação 8.

$$IA = \frac{56,1 * V * N}{M} \quad (8)$$

Nessa equação, IA é o índice de acidez $\left(\frac{mg\ KOH}{g}\right)$, V é o volume gasto da solução de KOH na titulação (mL), M é a massa do biodiesel (g), N é a normalidade da solução de KOH (N).

4.7.4 Massa específica a 20°C

A massa específica foi determinada em um densímetro digital da marca Anton Paar e do modelo DM 4500M.

4.7.5 Teor de água

A determinação da umidade foi medida em uma balança determinadora de umidade da marca Shimadzu e do modelo MOC – 63U.

4.7.6 Teor de cálcio

O teor de cálcio foi determinado através da titulação complexométrica usando EDTA como titulante e negro eriocromo –T como indicador em uma solução tampão de amônio pH 10 (SOARES, 2009). A metodologia descrita está no item 4.6.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO REFINADO

As propriedades físico-químicas do óleo de algodão refinado estão descritas na tabela 5.

TABELA 5 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE ALGODÃO REFINADO

Parâmetro	Óleo de algodão refinado	Valor de referência do óleo de algodão ¹
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,06 mg KOH/g	-
Índice de saponificação	195,51 mg KOH/g	189 – 198
Umidade e voláteis	0,29%	<0,1%
Massa específica	920,30 kg/m ³	-
Viscosidade cinemática	40,08 mm ² /s	-

Fonte: ¹ MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, (2006).

O óleo de algodão refinado apresentou elevado índice de acidez como matéria prima para a produção de biodiesel, já que a matéria prima para produção de biodiesel não pode conter mais do que 0,5% (m/m) de acidez (DI SERIO et al., 2008).

O índice de saponificação do óleo de algodão foi de 195,51 mg KOH/g, portanto está de acordo com a especificação do óleo de algodão (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2006)

O teor de umidade e voláteis do óleo de algodão foram de 0,29% de acordo com a tabela 6, percebe-se que esse parâmetro está superior ao desejado para síntese do biodiesel. A presença de água na transesterificação em temperatura média leva a formação de sabões consequente irá reduzir a conversão de ésteres metílicos. A formação de produtos saponificados tende de ser favorecida à temperatura ambiente podendo a mistura reacional apresentar aspecto gelatinoso e substância semissólida. Além disso, a presença de água na matéria prima pode promover à desativação do catalisador (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011).

A massa específica do óleo de algodão refinado foi de 920,30 kg/m³ enquanto que sua viscosidade cinemática foi de 40,08 mm²/s. Ambas propriedades apresentaram valores próximos ao relatado por Karmakar, Karmakar e Mukherjee (2010).

5.2 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A tabela 6 mostra a perda de massa, que indica a liberação de dióxido de cálcio e a decomposição da matéria orgânica e do carbonato de cálcio presente na casca de ovo em óxido de cálcio. Notou-se que as perdas de massa para todos os catalisadores foram próximas. Isso significa que a formação de CaO foi semelhante para todas as condições.

TABELA 6 – PERDA DE MASSA DOS CATALISADORES

Catalisador	T (°C)	t (h)	Q (°C/min)	Perda de massa (%)
C800	800	2	5,0	44,66
C900	900	2	5,0	44,45
C1000	1000	2	5,0	44,15

A casca de ovo *in natura* apresenta uma coloração ligeiramente amarelada e após a calcinação foi nítida a mudança de coloração para branca, cor característica do óxido de cálcio, confirmando a presença desse composto (PEREIRA, 2009). A Figura 9 apresenta a casca de ovo *in natura* e os materiais oriundos da sua calcinação a diferentes temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C).

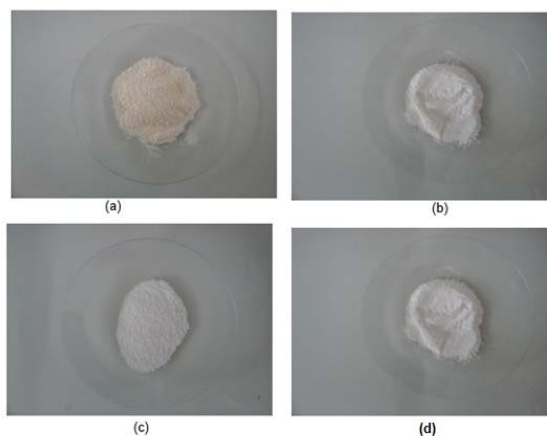


Figura 9 – (a) Casca de ovo *in natura*; (b) Casca de ovo calcinada C800; (c) Casca de ovo calcinada C900 e d) Casca de ovo calcinada C1000.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR: CASCA DE OVO *IN NATURA* E DOS CATALISADORES

5.3.1 Basicidade

A análise qualitativa da basicidade da casca de ovo *in natura* e dos catalisadores é técnica para verificar a presença de sítios catalíticos pela observação na mudança de cor. A coloração dos indicadores em meio ácido e básico estão representados na tabela 7.

TABELA 7 – INDICADORES E MUDANÇAS DE CORES.

Indicador	Ácido	Básico	pH	H ₊ =pKa	Faixa de pH para a mudança de cor
Alaranjado de metila	Vermelho	Laranja	3,4	3,5	3,1 – 4,4
Vermelho de metila	Vermelho	Amarelo	4,9	5	4,4 – 6,2
Azul bromotimol	Amarelo	Azul	7,1	7,1	6,2 – 7,6
Fenolftaleína	Incolor	Rosa	9,4	9,8	8,0 – 10,0
Índigo Carmim	Azul	Amarelo	12,4	12,2	11,4-13

Fonte: Adaptado a partir do RUSSEL, (1994).

A Figura 10 mostra o teste de basicidade com diferentes catalisadores.

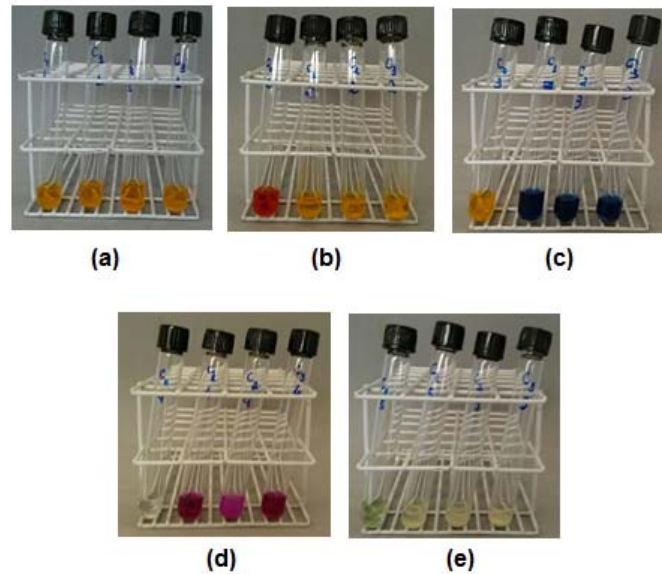


Figura 10 – (a) basicidade utilizando alaranjado de metila; (b) basicidade utilizando vermelho de metila; (c) basicidade utilizando azul de bromotimol (d) basicidade utilizando fenolftaleína (e) basicidade utilizando de índigo de carmim para a casca de ovo *in natura*, os catalisadores C800, C900 e C1000.

A adição da casca de ovo *in natura* em todas soluções metanólicas dos indicadores não houve mudança de cor dos indicadores utilizados, isso indica que não possui sítios básicos.

Já com a adição dos catalisadores C800, C900 e C1000 em todas soluções metanólicas dos indicadores houveram mudanças de cor para todos os indicadores, que evidencia a presença de sítios básicos, exceto para o indicador alaranjado de metila. Acredita-se que devido ao valor de pKa ser baixo não foram perceptíveis a mudanças de cor no indicador alaranjado de metila.

Entre os indicadores o indicador índigo carmim é capaz de identificar a maior força básica do catalisador. Os catalisadores apresentaram ligeiramente uma cor verde claro, logo mostra uma pequena transição na coloração das amostras em relação a solução padrão que apresenta cor azul, no entanto não atinge a coloração do meio básico deste indicador, a cor amarela. Os catalisadores apresentaram pH abaixo de 13, pois não apresentam coloração amarelo e acima de 11,4 pois não apresentam a cor azul.

O H_+ corresponde ao valor de pKa do indicador, que nesse caso expressa a força básica dos catalisadores e da casca de ovo *in natura*, portanto a casca de ovo *in*

natura apresenta uma $H_{-} \leq 3,5$, já que não houve mudança de cor em nenhum indicador e enquanto todos os catalisadores apresentam $9,8 \leq H_{-} < 12,2$.

5.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

Na Figura 11, está ilustrado no difratograma obtido a partir da casca de ovo *in natura*, que mostra a predominância de carbonato de cálcio, ocorrendo naturalmente na forma de calcita, conforme os dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS 01-082-1960.

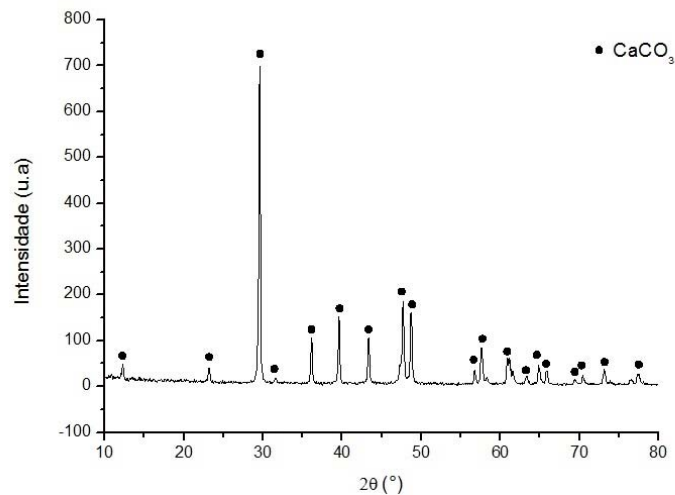


Figura 11 – Difratograma de raio – X da casca de ovo *in natura*.

Após a calcinação, o carbonato de cálcio presente casca de ovo foi transformado em óxido de cálcio, conforme representado nos difratogramas da casca de ovo calcinada a 800 °C, a 900 °C e a 1000 °C que estão ilustrados na Figura 12.

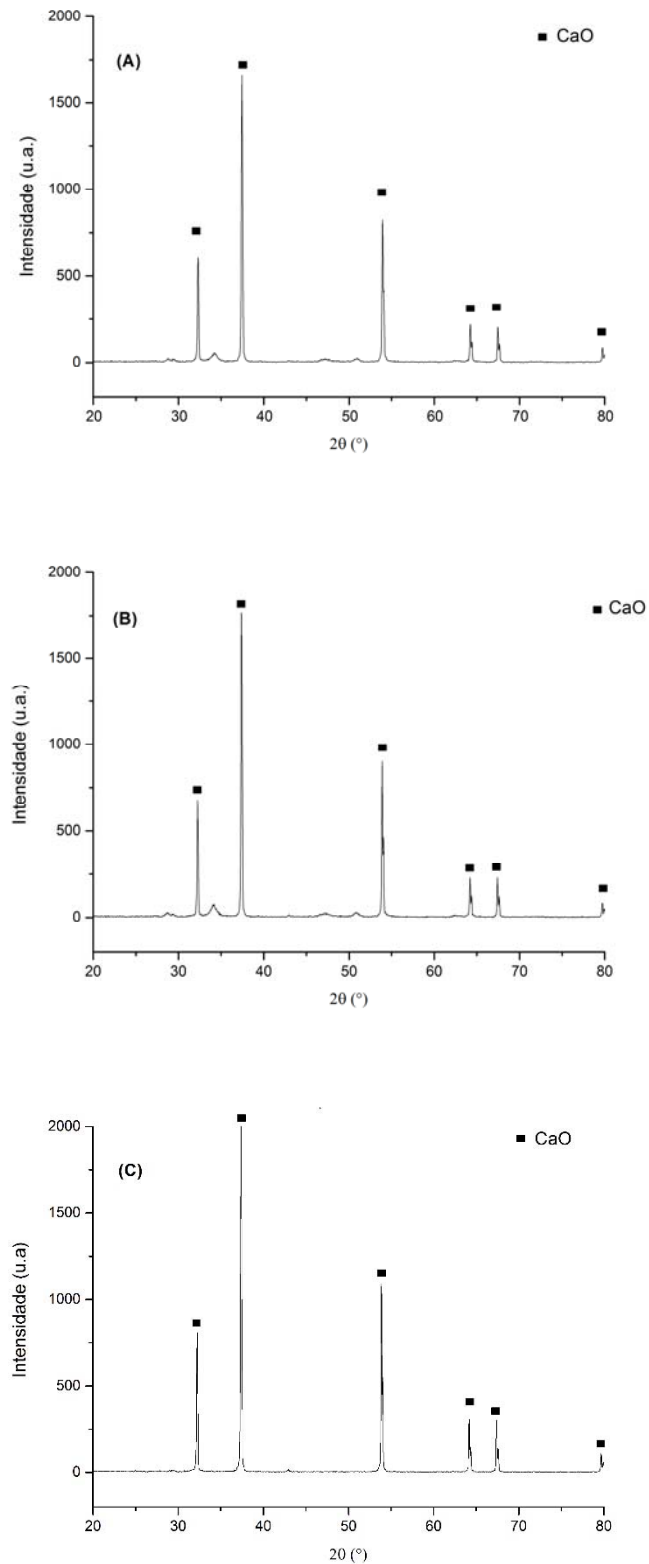


Figura 12 – Difratoograma de raio X da casca de ovo calcinada à 800°C (A), casca de ovo calcinada à 900°C (B) e casca de ovo calcinada à 1000°C (C).

Este tratamento térmico alterou da estrutura romboédrica para uma cúbica de face centrada.

A intensidade dos picos de difração é proporcional a temperatura de calcinação, conforme observa na Figura 12, isso sugere maior ordenamento na estrutura.

5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica TGA e DTG da casca de ovo *in natura* é ilustrada na Figura 13.

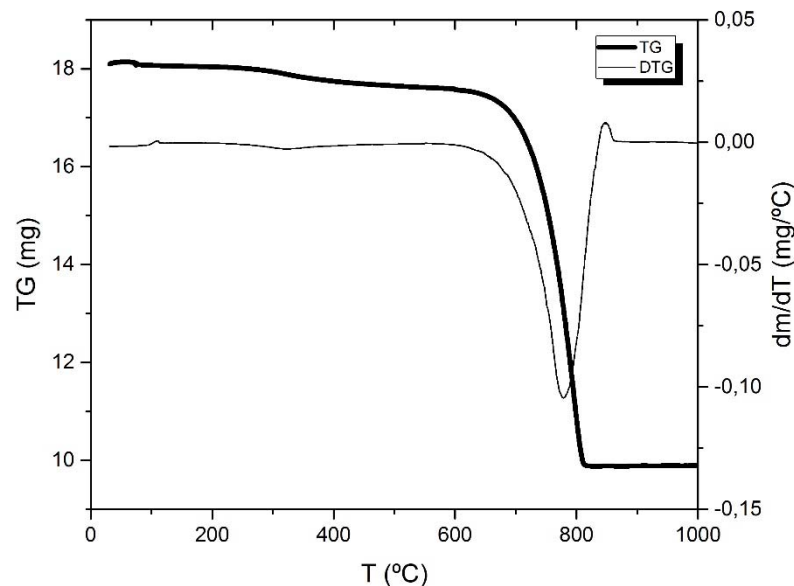


Figura 13 – Curva termogravimétrica da casca de ovo *in natura*.

A curva apresentou duas regiões de perda de massa que pode ser melhor visualizada pela curva de DTG. No primeiro evento, o material apresentou uma perda de massa de 1,95% numa faixa de 30 a 400 °C, referente a perda de materiais voláteis tais como água e matéria orgânica. A perda de massa obtida no primeiro evento é inferior encontrada por Correia et al. (2012), que reportaram que a perda de massa na casca de ovo *in natura* foi de 4,2%. Acredita-se que a baixa perda massa encontrada neste trabalho foi devido a remoção da membrana aderida a casca de ovo, já que a membrana de casca de ovo é constituída por carboidratos e proteínas, ou seja, rica em matéria orgânica (DAUPHIN et al., 2006). O segundo evento ocorre no intervalo entre 400 e 800°C, especificamente em 782,3°C, no qual houve uma perda de massa

de 42,88%. Essa perda está relacionada com a liberação de CO₂ oriunda da decomposição do carbonato de cálcio. Esse resultado foi semelhante encontrado por Correia et al. (2012). A perda de massa total obtida para a casca de ovo *in natura* foi de 44,83%.

A quantidade de CaCO₃ foi determinada pela perda de CO₂ a partir da curva de TG da casca de ovo *in natura* e através da equação 12 (PEREIRA et al., 2009).

$$\% \text{CaCO}_3 = \%m_{\text{CO}_2} \frac{MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CO}_2}} \quad (12)$$

Nessa equação, $\%m_{\text{CO}_2}$ é a perda de massa referente a liberação de CO₂ (%), MM_{CaCO_3} é a massa molar do CaCO₃ (g/mol) e MM_{CO_2} é a massa molar do CO₂.

O teor de CaCO₃ na casca de ovo *in natura* foi de 97,52%, portanto semelhante ao valor encontrado por Correia et al. (2014) que foi de 97,10%.

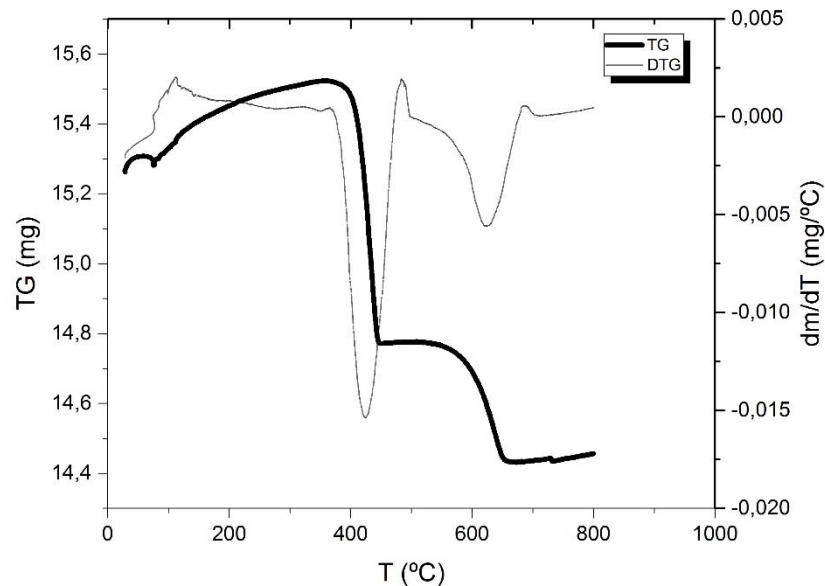


Figura 14 – Curva termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 800°C.

A curva de termogravimétrica TGA e DTG da casca de ovo calcinada a 800°C está representada na Figura 14. A primeira perda de massa do material foi observada a partir de 380°C até 460°C, especificamente em 425,3°C. Ocorreu uma perda de massa

de 0,44%, que é atribuída a decomposição do Ca(OH)_2 , isso evidencia que o CaO absorve umidade presente na atmosfera formando Ca(OH)_2 conforme a equação 6. A segunda perda foi de 4,32%, observada em uma faixa que varia entre 500°C e 650°C especificamente em $622,6^\circ\text{C}$, é atribuída a decomposição do CaCO_3 , isso indica que o CaCO_3 formado ocorreu devido a absorção de CO_2 tanto do CaO quanto do Ca(OH)_2 conforme mostram as equações 10 e 11 (GRANADOS et al., 2009). A perda de massa total desse catalisador foi de 4,76%.



A curva termogravimétrica TGA e DTG do catalisador C900 está representada na Figura 15.

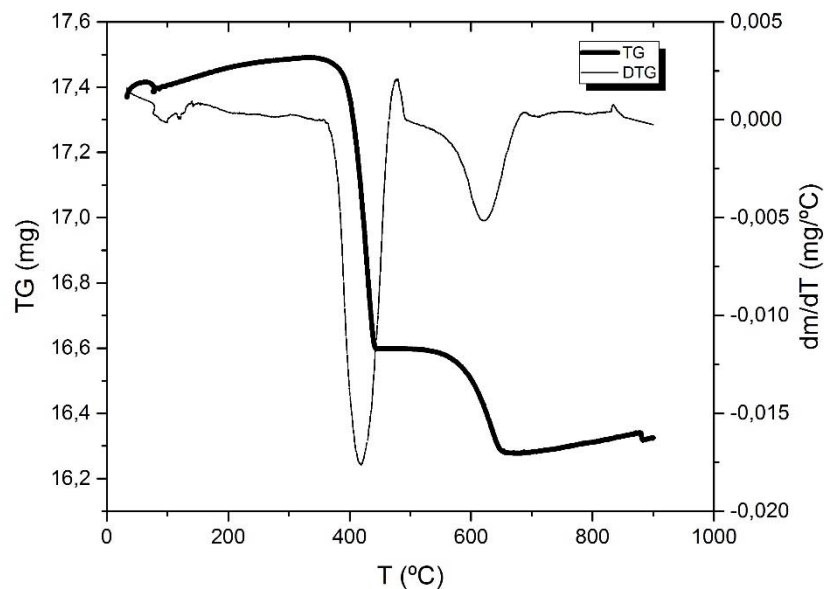


Figura 15 – Curva termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 900°C .

A curva apresentou um comportamento similar a curva de TG de C800. A primeira perda de massa foi de 2,04% em $421,9^\circ\text{C}$, que está relacionada a decomposição do

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ que variou na faixa entre 380°C e 450°C. Já segunda perda de massa foi de 5,60% em 626,4°C, referente a decomposição do CaCO_3 . Portanto, o catalisador teve perda de massa total de 7,64%.

A curva termogravimétrica de C1000 está representada na Figura 16.

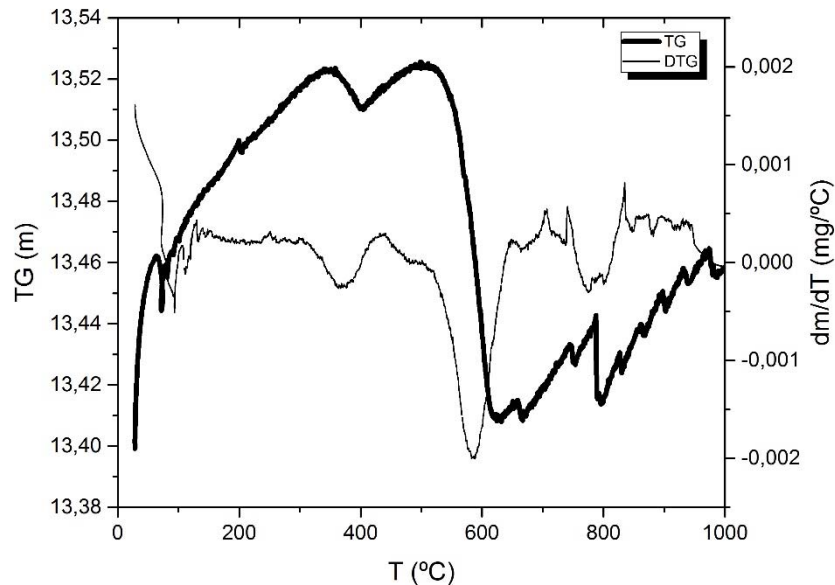
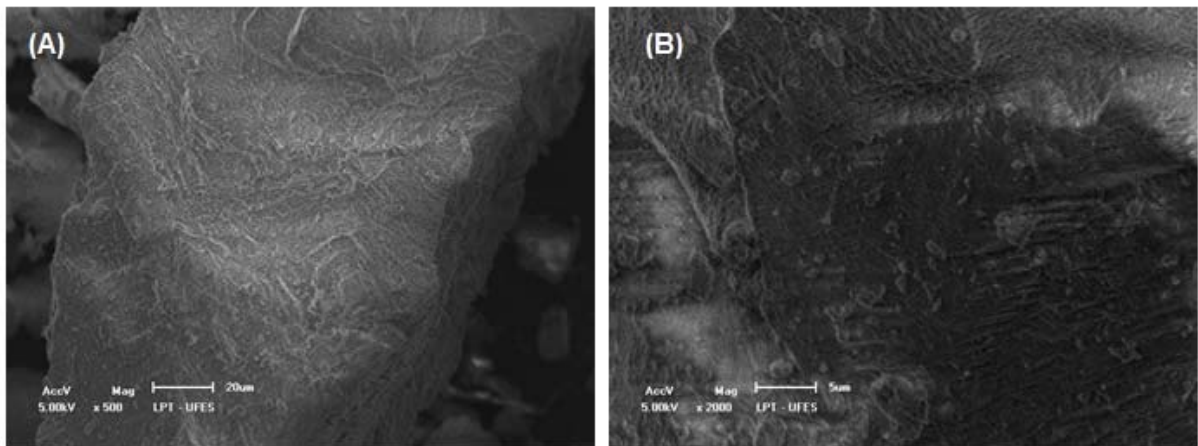


Figura 16 – Curva de termogravimétrica da casca de ovo calcinada a 1000°C.

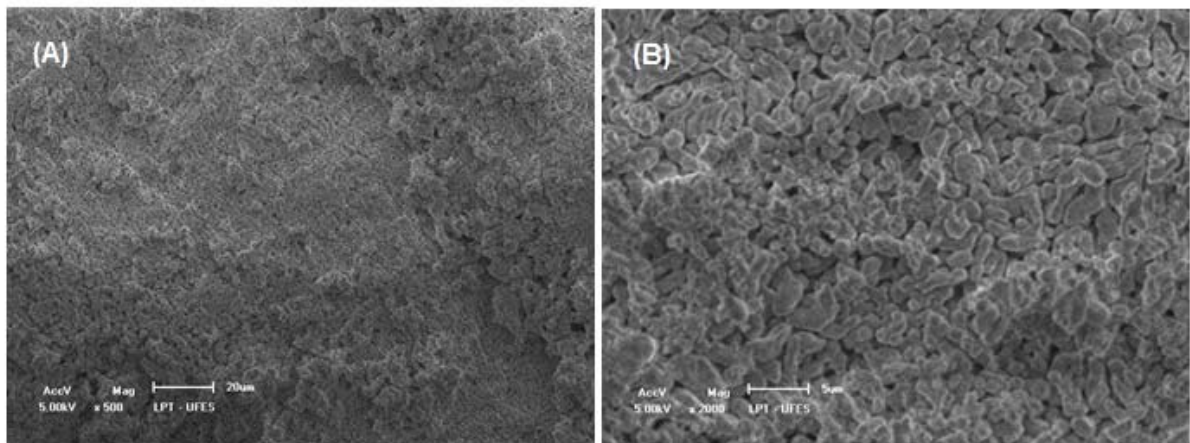
Observa-se que é nítida a diferença em relação as curvas de TG anteriores, pois se percebe várias perdas de massas o que se atribui ao processo de sinterização, ou seja, um processo de fusão das superfícies adjacentes, isto é, aglomeração das partículas. Observa três perdas massas mais acentuadas. O primeiro evento de perda de massa foi em 370,3°C com uma perda de massa de 0,88%, que atribui à decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O segundo evento de perda de massa em 578,2°C, no qual ocorreu uma perda de massa de 0,59% e no terceiro evento ocorreu uma perda de massa de 0,26% a 770,5°C. Ambas perdas de massa atribui a decomposição do CaCO_3 . Observa-se ainda que o catalisador C1000 absorveu menos umidade e CO_2 que os demais catalisadores devido ao menor tempo de armazenamento em dessecador.

5.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

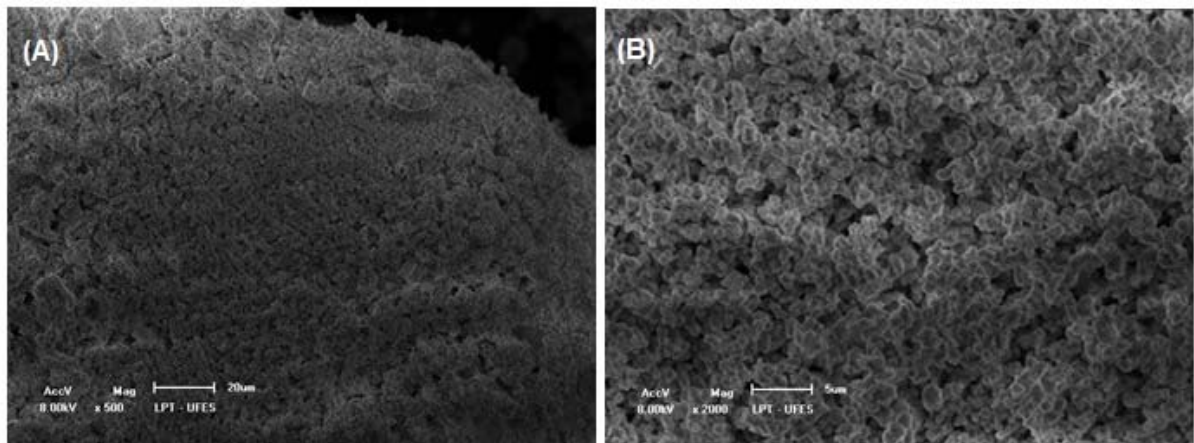
A morfologia da casca de ovo *in natura* e calcinadas foi investigada pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando uma magnificação de 500x e 2000x é ilustrada na Figura 17.



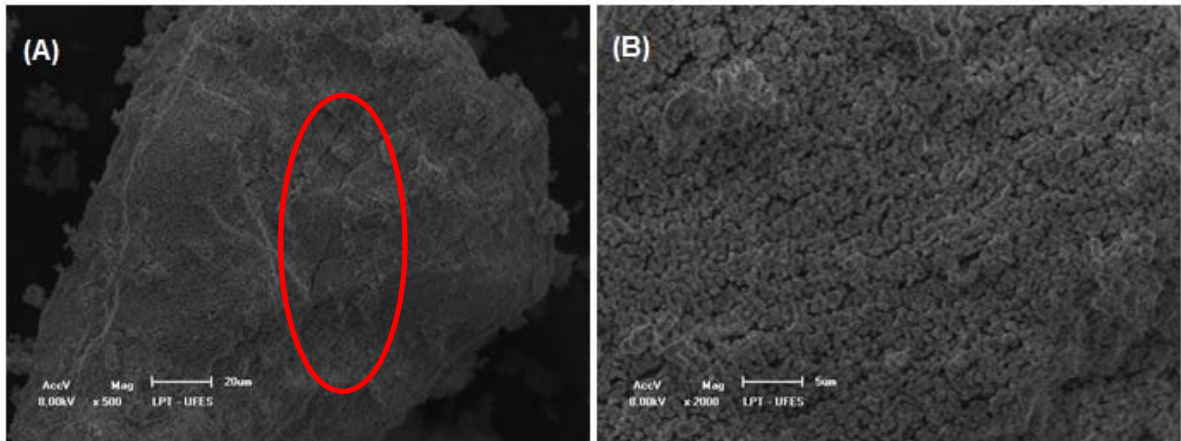
(1)



(2)



(3)



(4)

Figura 17 – (1) Micrografia de MEV da casca de ovo *in natura* ampliada 500x (A) e 2000x (B);
 (2) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 800°C ampliada 500x (A) e 2000x (B);
 (3) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 900°C ampliada 500x (A) e 2000x (B);
 (4) Micrografia de MEV da casca de ovo calcinada a 1000°C ampliada 500x (A) e 2000x (B).

A casca de ovo *in natura* apresentou uma superfície irregular, com distribuição de partículas heterogênea e não possui estrutura porosa definida se conforme observada na Figura 17.1a. Essa morfologia é similar descrita por Wei, Xu e Li (2009). Após o tratamento térmico, a casca de ovo apresentou mudança na estrutura cristalina de irregular para esqueleto interligado, conforme relatado por Witoon et al. (2011). Ainda foi possível observar que a distribuição de partículas é mais homogênea e a presença maiores de porosidades foi encontrada na casca de ovo calcinada como mostrada nas Figura 17b, 17c e 17d.

O óxido de cálcio obtido a partir da casca de ovo calcinada a 800 °C apresentou formato de bastonetes mostrado na Fig. 17.2b. Com aumento da temperatura para 900 °C foi observado que as partículas se tornaram de formato esférico conforme se observa na Figura 17.3b. O óxido de cálcio obtido a 1000 °C apresentou o formato esférico mostrado na Figura 17.4b.

Ainda é possível observar a redução das partículas do CaO com o aumento da temperatura, isso ocorre devido à calcinação que promove a conversão do carbonato de cálcio, um material compacto e denso em CaO, um material poroso e mais reativo. A porosidade do CaO está relacionada com o desprendimento do CO₂ da estrutura interna, portanto a calcinação ocorre a redução de volume das partículas, que permite o surgimento dos interstícios também conhecido como poros (SOUZA e BRAGANÇA, 2013).

Houve aglomeração de partículas do óxido de cálcio obtido à 1000°C, que indica que ocorreu a sinterização do material. Os pescoços que se desenvolvem entre os grãos adjacentes continuam a crescer durante a sinterização, de modo que a distância entre os centros dos grãos é reduzida, portanto podem reduzir a área superficial e porosidade (STANMORE e GILLOT, 2005), como mostrado na Figura 17. Logo, o aumento da temperatura de calcinação provocou coalescência da partícula, e pode ter reduzindo a área específica. Além da sinterização, ocorre outro fenômeno em elevada temperatura, a decrepitação, isto é, ocorre a liberação dos gases CO₂ e H₂O da estrutura interna das partículas que favorecem aumento da pressão interna e permitem a formação de fratura. A fratura favorece o aumento da área de superfície reativa da partícula (SOUZA e BRAGANÇA, 2013). A fratura foi indicada com um círculo na Figura 17.4d.

5.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

5.4.1 Composição química

A composição química dos biodieseis de óleo algodão juntamente com seus respectivos tempos de retenção estão representados na tabela 8.

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS BODIESEIS DE ÓLEO DE ALGODÃO.

Tempo de retenção (min.)	Composto (CG-EM)	% Área (CG-DIC)*		
		C800	C900	C1000
3,46	Glicerol	0,074	0,1	0,08
9,78	NI**	0,27	0,1	0,07
11,26	NI**	0,11	-	-
13,17	Miristato de metila	0,56	0,56	0,64
15,17	Palmitoleato de metila	0,4	0,41	0,44
15,51	Palmitato de metila	21,19	21,25	21,79
17,61	Linoleato de metila	57,85	56,2	57,44
17,68	Oleato de metila	15,53	15,51	15,37
17,95	Estereato de metila	2,3	3,3	2,4
	Total de saturados	24,05	25,11	24,83
	Total de insaturados	73,78	72,12	73,25
	Total de ésteres	97,83	97,23	98,08

*área normalizada, análise por CG-DIC usando coluna HT5 Aluminum Clad.

**N – Compostos não identificados.

Os teores de glicerinas livres presente nos biodieseis também foram próximos e relativamente pequenos. O baixo teor de glicerina se deve a resina utilizada, que apresentava um caráter fortemente ácidos, que são eficientes na remoção de glicerina livre (VELJKOVIĆ, BANKOVIĆ - ILIĆ e STAMENKOVIĆ, 2015). No entanto, esse baixo teor de glicerina ainda está acima do limite do teor de glicerina livre no biodiesel pela especificação do biodiesel da Resolução da ANP 45 (ANP, 2014)

Observa-se que os biodieseis de óleo de algodão obtidos de diferentes catalisadores apresentaram predominância do éster linoleato de metila, em seguida pelo éster palmitato de metila e pelo oleato de metila, conforme já esperado de acordo com a composição de ácidos graxos presente no óleo de algodão descrita pela Resolução RDC nº 482 da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – Anvisa (1999).

Ainda é possível observar que os ésteres metílicos de óleos de algodão são compostos principalmente por ésteres de ácidos graxos insaturados, ou seja, ésteres metílicos que possuem pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre os carbonos. Os

teores de éster metílico para os diferentes biodieseis foram próximos, sendo todos superior ao mínimo aceitável pela especificação da Resolução da ANP 45 (ANP, 2014).

A tabela 9 mostra uma comparação dos biodieseis de óleo de algodão obtido neste trabalho com os demais biodieseis utilizando o catalisador CaO obtido a partir da casca de ovo.

TABELA 9 – COMPARAÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO OBTIDO NESTE TRABALHO COM A LITERATURA

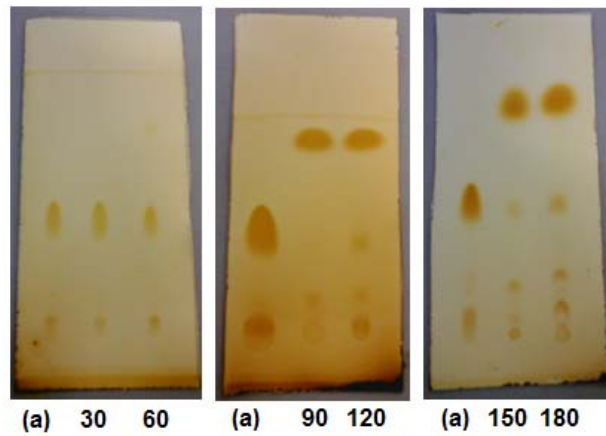
ÓLEO	RM	T (°C)	t (h)	% C	I.A. (rpm)	E(%)	Ref.
Palma	18:1			15	-	96,7	Khemthong et al. (2012)
Girassol	9:1	60	3	3	1000	97,75**	Correia et al (2014)
Algodão	9:1	60	3	3	-	97,83	Neste trabalho
Algodão	9:1	60	3	3	-	97,23	Neste trabalho
Algodão	9:1	60	3	3	-	98,03	Neste trabalho

Nota-se que neste trabalho, todos os biodieseis apresentaram um teor de éster superior a Khemthong et al. (2012) e semelhante a Correia et al. (2014).

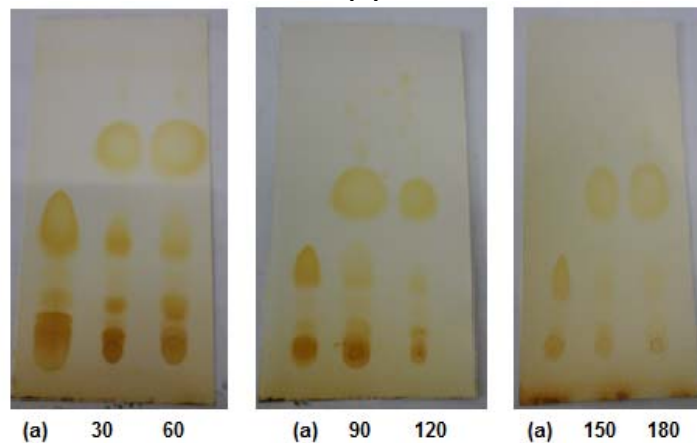
5.4.2 Determinação qualitativa do biodiesel

O produto obtido foi analisado por cromatografia em camada delgada. Essa análise qualitativa é uma maneira rápida e efetiva para verificar a conversão de óleo em ésteres durante uma reação.

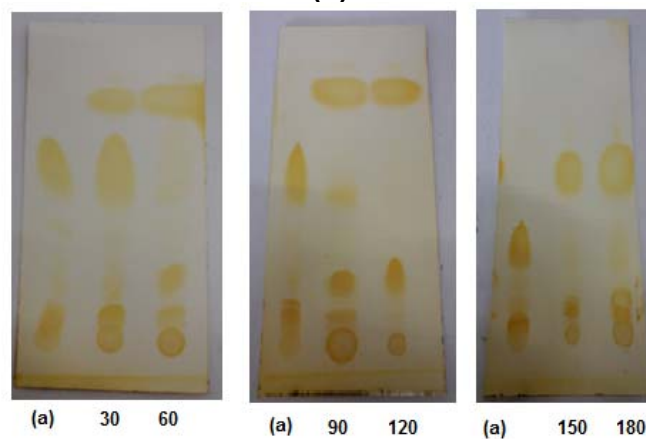
O monitoramento cinético da reação de transesterificação do óleo algodão utilizando o catalisador C800, C900 e C1000 por cromatografia de camada delgada é ilustrado na Figura 18.



(1)



(2)



(3)

Figura 18 – (1) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C800, (2) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C900 e (3) Cinética da transesterificação utilizando o catalisador C1000 (a) óleo de algodão, (30) tempo de reação de 30 min., (60) tempo de reação de 60 min., (90) tempo de reação de 90 min., (120) tempo de reação de 120 min., (150) tempo de reação de 150 min. e (180) tempo de reação de 180 min.

Após 30 min de reação, foi possível verificar a formação de ésteres na região característica do mesmo na placa cromatográfica em todos os biodieseis, exceto para C800. A reação de transesterificação utilizando C800 foi nítida somente a presença

de triglicerídeos até 60 min e percebeu-se em 180 min ainda havia triglicerídeos não convertidos. A reação de transesterificação utilizando C900 assim como C800 não houve uma conversão completa de triglicerídeos em ésteres em 180 min de reação. Após 120 min de reação utilizando C1000 pode observar que houve desaparecimento da mancha na região específica de triglicerídeos. Portanto, o C1000 mostrou mais eficiente que os demais catalisadores conforme observados pelo monitoramento cinético da reação de transesterificação.

5.4.3 Determinação quantitativa do biodiesel

A tabela 10 mostra o rendimento do biodiesel puro produzido a partir da transesterificação do óleo de algodão com diferentes condições de preparo do catalisador.

TABELA 10 – RENDIMENTO DO BODIESEL.

T (°C)	t (h)	Q (°C/min)	Rendimento
800	2	5	38,92
900	2	5	51,24
1000	2	5	50,72

O baixo rendimento encontrado foi devido ao óleo de algodão apresentar um elevado índice de acidez e elevado teor de umidade. Já que ambos parâmetros afetam diretamente o rendimento. Além disso, após o uso da resina de troca iônica houve uma perda considerável do produto.

Observamos que o biodiesel de óleo de algodão utilizando catalisador C900 foi ligeiramente maior do que C800 e semelhante a C1000. O baixo rendimento de biodiesel puro quando se utilizou o catalisador C800 deve-se provavelmente a purificação dupla com resina de troca iônica.

5.5 DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CÁLCIO NO BIODIESEL

Durante a preparação do metóxido de cálcio ocorreu a lixiviação do cálcio para a fase alcoólica. Após a decantação, os biodieseis obtidos apresentaram um elevado teor de cálcio conforme observa na tabela 11, sendo superior à especificação do teor de cálcio no biodiesel da Resolução ANP nº 45 (ANP, 2014). Observa-se que os teores de cálcio foram superiores ao valor de Granados et al. (2009) e ao de Kouzu et al. (2008).

TABELA 11 – TEOR DE CÁLCIO DO BIODIESEL

Biodiesel	T (°C)	t (h)	Q̇ (°C/min)	Teor de cálcio (mg/kg)
BC800	800	2	5,0	2973,06
BC900	900	2	5,0	6009,54
BC1000	1000	2	5,0	248,89

A presença do cálcio é evidenciada pelo aspecto turvo, branco opaco e gelatinoso do biodiesel. Esse aspecto é devido a formação do CaCO_3 (GRANADOS et al., 2007).

5.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE ALGODÃO

5.6.1 Aspecto

Na Figura 19 é observado os biodieseis purificados.

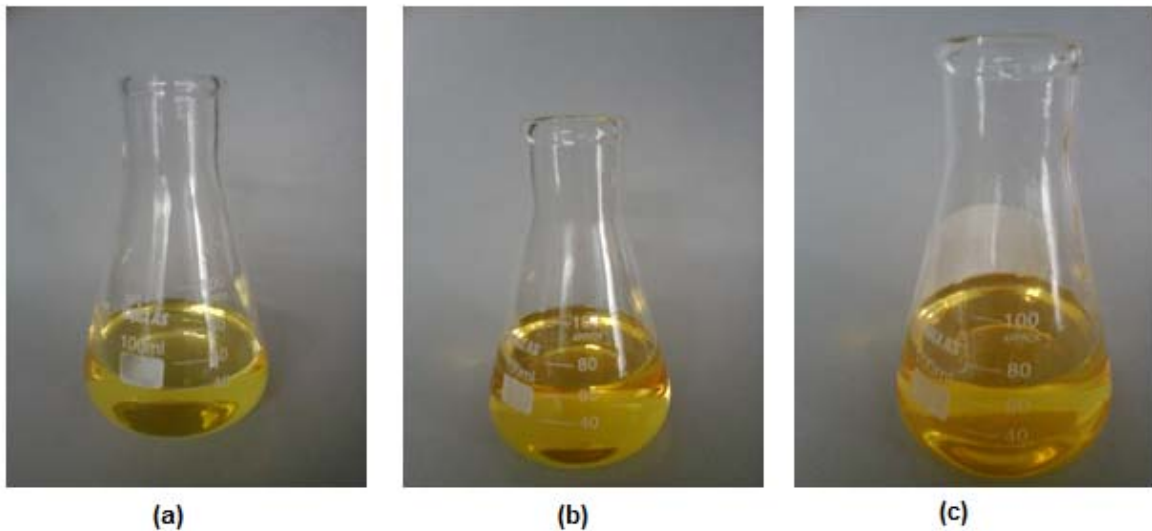


Figura 19 – (a) Aspecto do BC800, (b) aspecto do BC900 e (c) aspecto do BC1000.

Todos os biodieseis apresentaram um aspecto límpido e ausente de impurezas como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel.

A TABELA 12 mostra as propriedades físico-química dos diferentes biodieseis.

TABELA 12 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA DOS DIFERENTES BODIESEIS				
Propriedades físico-química	BC800	BC900	BC1000	Especificação da ANP
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Índice de acidez (mg KOH/g)	3,65	15,92	2,74	0,5
Teor de água (mg/Kg)	15.733	14.900	14.800	200
Massa específica à 20°C (Kg/m ³)	883	887	895	850-900
Viscosidade cinemática à 40°C (mm ² /s)	4,66	5,72	7,52	3-6
Teor de cálcio + magnésio (mg/Kg)	0	0	0	5

5.6.2 Massa específica a 20°C

A massa específica à 20°C dos biodieseis variou 883 a 895 kg/m³, portanto estão conforme as exigências da Resolução da ANP n° 45 (ANP, 2014), está ilustrada na tabela 12.

5.6.3 Índice de acidez

Os índices de acidez dos diferentes biodieseis estão representados na tabela 12, percebe-se que todos os biodieseis estão acima do especificado pela Resolução da ANP n° 45 (ANP, 2014), devido ao fato da utilização da resina fortemente ácida na purificação.

A resina promove a troca dos íons de cálcio, presente no biodiesel, pelos prótons ácido presentes nos grupos funcionais da resina, consequentemente o biodiesel apresenta um elevado índice de acidez. Como observa-se na tabela 12, os biodieseis que apresentaram maiores índices de acidez eram os que possuíam um elevado teor de cálcio. E como observado no BC900 (tabela 12) já que possuía 6009,54 ppm de cálcio lixiviado, após passar pela purificação com a resina apresentou maior índice de acidez.

O índice de acidez do BC800 foi próximo ao encontrado por Alba-Rubio et al. (2012), que encontrou um índice de acidez de 3,8 mg KOH/g. Todos biodieseis apresentaram índices de acidez superiores ao 0,2 mg KOH/g relatado por Kouzu et al. (2009).

5.6.4 Teor de água

Os teores de água nos biodieseis estão acima do especificado pela Resolução da ANP n° 45 (ANP, 2014), conforme está ilustrado na tabela 12. A presença de água no biodiesel pode causar corrosão no tanque e equipamentos veiculares, e ainda permite o crescimento microbiológico e facilita a reação de hidrólise, convertendo parcialmente o biodiesel em ácidos graxos livres (SARIN, 2012).

5.6.5 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática à 40°C do biodiesel obtido a partir do C800 e C900 estão conforme as exigências da Resolução da ANP n° 45 (ANP, 2014), e enquanto o biodiesel obtido a partir do C1000 está acima da especificação do biodiesel da Resolução da ANP n° 45, conforme a tabela 12. Acredita-se essa elevada viscosidade

para o biodiesel BC1000 devido a presença de sabões de acordo com relatado por Demirbas (2008).

5.6.6 Teor de cálcio

O teor de cálcio e magnésio dos biodieseis estão conforme as exigências da Resolução da ANP n° 45, (ANP, 2014). Portanto, o biodiesel isento de cálcio e magnésio mostra que esse combustível não causará danos ao motor e nem entupimento de injetores.

6 CONCLUSÃO

O óxido de cálcio oriundo da casca de ovo foi obtido com sucesso através da calcinação em diferentes temperaturas de calcinação utilizando uma bandeja de alumina retangular, com intuito evitar a carbonização do material.

Todos os catalisadores apresentaram uma basicidade semelhante verificada através análise qualitativa. A presença de sítios de básicos evidencia que o CaO apresenta potencial como catalisador básico para produção de biodiesel.

O uso do CaO da casca de ovo como catalisador na síntese de biodiesel é uma maneira de agregar valor a um resíduo pouco valorizado, que geralmente é descartado em aterro sanitário.

A temperatura de calcinação influenciou as propriedades dos catalisadores tais como na morfologia, na estabilidade térmica e na intensidade dos picos do difratogramas.

A atividade catalítica dos catalisadores verificada através da reação de transesterificação metílica do óleo de algodão dos catalisadores C800, C900 e à C1000 alcançaram uma conversão ésteres de 97,83% e 97,23% e 98,08%, respectivamente.

Apesar do índice de acidez e o teor água não atenderem da especificação qualidade do biodiesel. Todos os biodieseis apresentaram excelentes conversão de ésteres, eram límpidos, isentos de impurezas e livres de cálcio.

A casca de ovo calcinada à 900°C obteve o catalisador ótimo em virtude da morfologia, estabilidade térmica e da atividade catalítica, pois o mesmo foi preparado em menor temperatura, que pode reduzir o custo final do processo em virtude do consumo de energia.

O CaO sintetizado a partir da casca de ovo por um processo de calcinação em diferentes temperaturas se mostrou promissor como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel de óleo de algodão.

7 REFERÊNCIA

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (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 DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Biocombustíveis. **O que são os biocombustíveis**, 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 17 Fevereiro 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim Mensal do Biodiesel**, p. 1-13. 2016.

ANTOLÍN, G. et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, Valladolid, v. 89, p. 111–114, 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. **Diário [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 out. 1999.

ALBA-RUBIO, A. C. et al. A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst. **Fuel**, Madrid v. 95, p. 464–470, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10448**: Insumos — Substâncias graxas — Determinação do índice de saponificação. Rio de Janeiro, 2012.

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 BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11115**: Insumos - Substâncias graxas - Determinação do índice de acidez. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. ABPA MÍDIA. **ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal**, 2016. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/noticia/producao-de-ovos-do-brasil-cresce-61-e-chega-a-395-bilhoes-de-unidades-1550>>. Acesso em: 05 Fevereiro 2016.

ATABANI, A. E. et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 16, p. 2070– 2093, 2012.

ATADASHI, I. M. et al. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Kuala Lumpur, v. 19, p. 14–26, 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, Kuala Lumpur, v. 36, p. 437 - 443, 2011.

- AVHAD, M. R. et al. Modeling chemical kinetics of avocado oil ethanolysis catalyzed by solid glycerol-enriched calcium oxide. **Energy Conversion and Management**, Tronoh, v. 78, p. 1168–1177, 2016.
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, Provo, v. 212, p. 17-60, 2001.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. 2ª edição. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 1941.
- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Andhra Pradesh, v. 13 p. 1628–1634, 2009.
- BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Brasília, v. 21, p. 411 – 420, 2013.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Canary Island, v. 16, p. 2839–2849, 2012.
- BORO, J.; DEKA, D.; THAKURB, A. J. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 904– 910, 2012.
- BUASRI, A. et al. Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Sustainable Energy**, Nakhon Pathom, v.1, 7-13, 2013.
- CHAVAN, S. B. et al. Synthesis of biodiesel from Jatropha curcas oil using waste eggshell and study of its fuel properties. **The Royal Society of Chemistry**, Ajmer, v. 78, p. 63596–63604, 2015.
- CHENG, J. et al. Biodiesel production from wet microalgae by using graphene oxide as solid acid catalyst. **Bioresource Technology**, Hangzhou, v. 221, p. 344–349, 2016.
- CHO, Y. B.; SEO, G. High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. **Bioresource Technology**, Gwangju, v. 101, p. 8515–8519, 2010.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Punjab, v. 15, p. 4378– 4399, 2011.
- CORREIA, L. M. **Caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir de fontes naturais à base de óxidos básicos para produção de biodiesel**. 2012. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- CORREIA, L. M. et al. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, Fortaleza, v. 151, p. 207–213, 2014.

CREMONEZ, P. A. et al. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Cascavel, v. 42, p. 415–428, 2015.

CUACA, V.; WENDI; TASLIM. Effect of Reaction Time and Molar Ratio of Alcohol to Beef Tallow for Producing Biodiesel from Waste Beef Tallow Using Heterogeneous Catalyst CaO from Waste Eggshell. In: Proceedings of Sriwijaya International Seminar on Energy and Environmental Science & Technology, 5, 2014, Palembang. Anais eletrônicos...Disponível em: <
<http://ejournal.unsri.ac.id/index.php/siseest/article/view/1622> >. Acesso: 20 de Dez. de 2015.

DAUPHIN, Y. et al. Microstructure and chemical composition of giant avian eggshells. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Orsay, v. 386, p.1761–1771, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel**: a realistic fuel alternative for diesel engines. 1. ed. Trabzon: Springer, 2008.

DI SERIO et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuel**, Napoli, v. 22, p. 207-217, 2008.

EL-GENDY, N. S.; DERIASE, S. F.; A. HAMDY, R. I. A. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. **Egyptian Journal of Petroleum**, Nasr City, v. 24, p. 37–48, 2015.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2016**.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Michigan: Wiley-VCH, v. 3, 1997.

EZZAH-MAHMUDAH, S. et al. Synthesis and characterization of Fe₂O₃/CaO derived from Anadara Granosa for methyl ester production. **Energy Conversion and Management**, Selangor, v. 126, p. 124–131, 2016.

FARIAS, A. F. F. et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Fuel**, v. João Pessoa, v. 160, p. 357–365, 2015.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Philadelphia, v. 63, p. 1375-1380, 1983.

GRANADOS, M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis**, Cantoblanco, v. 73, p. 317–326, 2007.

GRANADOS, M. L. P. et al. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis B: Environmental**, Cantoblanco, v. 89, p. 265–272, 2009.

GUEDES, F. H. **Reaproveitamento de resíduo de casca de ovo e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmico**. 2014. 170 f. Dissertação Mestrado (Engenharia e Ciências dos Materiais) - Programa de Pós - Graduação em

Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.

GULDHE, A. et al. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. **Fuel**, Durban , v. 187, p. 180–188, 2017.

HABER, J.; BLOCK, J. H.; DELMON, B. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. **Pure and Applied Chemistry** , Great Britain, v. 67, p. 1257-1306, 1995.

HOEKMANA, S. K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , Reno, v. 16, 143–169, 2012.

JAZIE, A. A.; PRAMANIK, H.; SINHA, A. S. K. Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production. **Special Issue of International Journal of Sustainable Development and Green Economics**, Varanasi, v. 2, p. 2315-4721, 2013.

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, West Bengal, v. 101, p. 7201–7210, 2010.

KHAN, T. M. Y. et al. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kuala Lumpur, v. 37, p. 840–851, 2014.

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

KOH, M. Y.; GHAZI, T. I. M. A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Serdang, v. 15, p. 2240–2251, 2011.

KOUZU, M. et al. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General** , Kyoto, v. 334, p.357–365, 2008.

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

KOUZU, M.; KAJITA, A.; FUJIMORI, A. Catalytic activity of calcined scallop shell for rapeseed oil transesterification to produce biodiesel. **Fuel**, Kyoto, v. 182, p. 220–226, 2016.

KOUZU M ,YAMANAKA S,HIDAKA J,TSUNOMORI M.Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A—General**, Kyoto, v.355, p. 94-99, 2009;

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2008.

KUMAR, D.; LI, A. Nanocrystalline Lithium Ion Impregnated Calcium Oxide As Heterogeneous Catalyst for Transesterification of High Moisture Containing Cotton Seed Oil. **Energy Fuels**, Patiala, v. 24, p. 2091–2097, 2010.

LAKSHMI, C. V. et al. Mixing characteristics of the oil–methanol system in the production of biodiesel using edible and non-edible oils. **Fuel Processing Technology**, Tarnaka, v. 92, p. 1411–1417, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, Pokfulam Road, v. 87, p. 1083–1095, 2010.

LIM, B. P.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel from Adsorbed Waste Oil on Spent Bleaching Clay using CaO as a Heterogeneous Catalyst. **European Journal of Scientific Research**, Malaysia, v. 33, p. 347–357, 2009.

LIM, S.; TEONG, L. K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Pulau Pinang, v. , p. 938–954, 2010.

MAJHI, S.; RAY, S. A study on production of biodiesel using a novel solid oxide catalyst derived from waste. **Environmental Science and Pollution Research**, Jirania, 2015. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-015-4824-9> >. Acesso 20 de dez. 2015.

MANIQUE, M. C. et al. Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst. **Fuel**, Porto Alegre, v. 190, p. 268–273, 2016.

MARINKOVIĆ, D. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy**, Belgrade, v. 56, p. 1387–1408, 2016.

MATH, M. C.; KUMAR, S. P.; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil — A review. **Energy for Sustainable Development**, Hyberabad, v. 14, p. 339–345, 2010.

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

MELO, P. G. D. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa macaúba (*acrocomia aculeata*)**. 2012. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual Química**, Maceió v. 5, p. 63–73, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília 26 dez. 2006. Seção 1. p. 140–141.

MOULIJN, J. A.; DIEPEN, A. E. V.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: General**, Delft, v. 212, p. 3–16, 2001.

NAVAJAS, A. et al. Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, Pamplona, v. 8, p. 742–748, 2013.

NIJU, S.; BEGUM, K. M. M. S.; ANANTHARAMAN, A. N. Preparation of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Green and Renewable Solid Catalyst Using a Green and Renewable Solid Catalyst. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Tamil Nadu, v. 34, p. 248 - 254, 2014.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. In: International Workshop Advances in Cleaner Production, 2, 2009, São Paulo. Anais...São Paulo: Advances in Cleaner Production, 2009, v. 2, p. 168

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. **Journal of Cleaner Production**, Florianópolis, v. 46, p. 42-47, 2013.

PARDO, V. L. **Desenvolvimento e validação de método para determinação do perfil graxo do biodiesel de Tungue e Blendas com soja empregando GC-MS**. 2010. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PEREIRA, A. F. **Estudo da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel**. 2011. 121 f. Tese (Doutorado em em Ciência em Tecnologia dos Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Ciência em Tecnologia dos Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

PEREIRA, J. G. et al. Termogravimetria: um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos. **Química Nova**, São Carlos, v. 32, n. 6, p. 1661-1666, 2009.

PINTO, R. A. A. **Procedimento alternativo para determinação de metais em biodiesel por espectrometria de absorção atômica usando digestão em microondas**. 2010. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, Calicut, v. 84, p. 335–340, 2005.

RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**, Faisalabad, n. 90, p. 1157–1163, 2009.

RICHARDSON, J. T. **Fundamental and Applied Catalysis**. 1. ed. New York: Plenum Press, 1989.

RUBIO-CABALLERO, J. M. et al. Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. **Fuel**, Málaga, v. 105, 518–522, 2013.

RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, v. 2, 1994.

SANDESH, S. et al. Synthesis of biodiesel and acetins by transesterification reactions using novel $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ heterogeneous base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Bangalore, v. 523, p. 1–11, 2016.

- SARIN, A. **Biodiesel: Production and Properties**. 1. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2012.
- SHAN, R. et al. Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives. **Energy Conversion and Management**, Guangzhou, v. 127, 273–283, 2016.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Varanasi, v. 13, p. 1646–1651, 2009.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, A. J. Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from *Pongamia pinnata* Oil. **Energy Fuels**, Oklahoma, v. 24, p. 3223–3231, 2010.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, Varanasi, v. 90, p. 1309–1324, 2011.
- SILVA, L. C. A. D. **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação: efeito da composição química das argilas**. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.
- 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.
- SOUZA, F. D.; BRAGANÇA, S. R. Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante. **Cerâmica**, Porto Alegre, v. 59, p. 331-337, 2013.
- STANMORE, B. R.; GILOT, P. Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. **Fuel Processing Technology**, Mulhouse, v. 86, p.1707– 1743, 2005
- TAN, Y. H. et al. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, Kota Samarahan, v. 160, p. 58–70, 2015.
- THINNAKORN, K.; TSCHEIKUNA, J. Biodiesel production via transesterification of palm olein using sodium phosphate as a heterogeneous catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Bangkok, v. 476, p. 26–33, 2014.
- TSAI, W.-T. et al. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, Pingtung, v. 99, p. 1623 –1629, 2008.
- UNIÃO BRASILEIRA DO BIODIESEL E BIOQUEROSENE. Energia para combater as mudanças climáticas. **Biodiesel em foco**, Brasília, n. 7, p. 1-48, 2016.

URASAKI, K. et al. Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction. **Applied Catalysis A: General**, Tokyo, v. 411, p. 44– 50, 2012.

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

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production and properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Roorkee, v. 56, p. 319–333, 2016.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, Pathumthani, v. 37, p. 3765–3767, 2010

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel** , Pathumthani, v. 92, p. 239–244, 2012.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology** , Xi'na, v. 100, p. 2883–2885, 2009.

WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, Bangkok, v. 37, p. 3291–3298, 2011.

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

YAN, C.-F.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. Effects of rapid calcination on properties of calcium-based sorbents. **Fuel Processing Technology**, Vancouver, v. 91, p. 1678–1686, 2010.

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

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, Ottawa, n. 89, p. 1–16, 2003.