

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO  
NORTE**

**CENTRO DE TECNOLOGIA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DOUTORADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**AValiação de Catalisadores Heterogêneos Obtidos a  
Partir das Cascas do Ovo, para Síntese de Biodiesel.**

Diego Oliveira Cordeiro

**Orientador:** Eduardo Lins de Barros Neto

Natal - RN  
Março de 2019.

**DIEGO OLIVEIRA CORDEIRO**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS OBTIDOS A  
PARTIR DAS CASCAS DO OVO, PARA SÍNTESE DE BIODIESEL.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN) como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal - RN  
Março de 2019.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cordeiro, Diego Oliveira.

Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel / Diego Oliveira Cordeiro. - 2019.

132 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

1. Biodiesel - Tese. 2. Catálise heterogênea - Tese. 3. Casca de ovo - Tese. I. Neto, Eduardo Lins de Barros. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.756.3

**CORDEIRO, Diego Oliveira:** Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Linha de Pesquisa: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Natal / RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

**Resumo:** O crescimento gradativo do consumo de energia no mundo vem encadeando preocupações com o esgotamento de fontes energéticas e com o desequilíbrio ambiental devido ao uso predatório de recursos naturais. No mundo, apenas 9% da energia consumida é proveniente de fontes renováveis. Tendo em vista esta alta dependência mundial por energias não renováveis, se fazem necessárias pesquisas para o desenvolvimento de novas fontes de energias alternativas. O Biodiesel, biocombustível utilizado para motores do ciclo diesel, está se mostrando como uma das alternativas viáveis para este problema atual. Como também apresenta, em alguns aspectos, vantagens sobre o diesel de petróleo, tais como: não é tóxico, proveniente de fontes renováveis, ambientalmente inócuos e relativamente biodegradáveis, além de diminuir (durante o processo de combustão) as emissões de gases poluentes, como: partículas de carbono, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O biodiesel geralmente é obtido através da transesterificação, na qual um mol dos triacilglicerídeos reage com três mols de álcool (metanol ou etanol) para formar três mols de biodiesel e um mol de glicerina. A reação geralmente é catalisada por uma base forte homogênea, NaOH ou KOH. Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos resulta na formação de sabão, dificuldade de separação e geração de efluentes. Devido a estas limitações, surgiu a necessidade de se estudar catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel. O CaO é um catalisador heterogêneo que se destaca pela alta capacidade catalítica e fácil obtenção. Entretanto, os resultados catalíticos destes sólidos dependem muito do método de preparação, bem como das condições de reação empregadas. Portanto, o objetivo da pesquisa é desenvolver e avaliar diversos catalisadores heterogêneos obtidos a partir da casca do ovo calcinado, para produção de biodiesel de soja via metílica. Para obtenção das diferentes amostras de CaO, foram utilizadas três matérias-primas (casca de ovo branca e marrom de galinha e CaCO<sub>3</sub> comercial) calcinadas em diferentes condições de temperaturas (800 °C, 900°C e 1000°C) e tempo (80, 120 e 160 minutos) sobre uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>. Totalizando 27 amostras. O melhor resultado entre as cascas do ovo foi à amostra de casca branca calcinada a 800°C em 160 minutos (CB8P16). O CaO apresenta uma desvantagem, pois sofre reações de reidratação e carbonatação muito facilmente, formando respectivamente Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>. Entretanto, mesmo depois da formação majoritária de CaCO<sub>3</sub>, se mantem as propriedades e características presentes, como base forte e presença de sítios ativos na superfície, as quais caracterizam como um potencial sólido catalítico para reação de transesterificação. Outro motivo para a manutenção da capacidade catalítica está na formação do Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obtido a partir da mistura inicial entre o metanol e o CaO, o qual apresenta características mais catalíticas que CaO, causa um processo chamado de ativação do CaO. A mistura calcinada entre o CaO derivado da casca do ovo de galinha e diatomita, formou a wollastonita, que apresenta um melhor desempenho catalítico do que o CaO em algumas condições de reação.

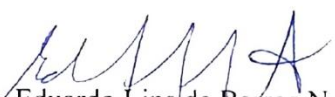
**Palavras-chaves:** Biodiesel, catálise heterogênea, Casca de ovo.


**Diego Oliveira Cordeiro**

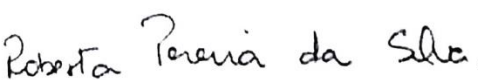
**Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo,  
para síntese de biodiesel.**


Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN) como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

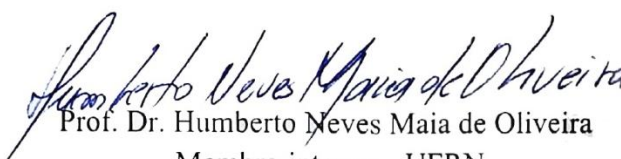
Aprovada em 11 de Março de 2019.

  
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.  
Orientador -UFRN

  
Prof. Dra. Marcionila de Oliveira Ferreira  
Membro externo – IFRN

  
Prof. Dra. Roberta Pereira da Silva  
Membro externo – UFESAR

  
Prof. Dr. Luis Ferreira de Lima  
Membro externo – UFRN

  
Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira  
Membro interno – UFRN

**CORDEIRO, Diego Oliveira:** Evaluation of heterogeneous catalysts obtained from egg shells to be considered biodiesel. Doctoral Thesis, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering, Research: Energy, Oil, Gas and Biofuel, Natal / RN, Brazil.

**Advisor:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

**Abstract:** The gradual growth of energy consumption in the world has been linked to concerns about the depletion of energy sources and the environmental imbalance due to the predatory use of natural resources. In the world, only 9% of the energy consumed comes from renewable sources. Given this high global dependence on non-renewable energies, research is needed to develop new sources of alternative energy. Biodiesel, a biofuel used for diesel cycle engines, is proving to be one of the viable alternatives to this current problem. It also has, in some aspects, advantages over petroleum diesel, such as: non-toxic, renewable, environmentally friendly and relatively biodegradable, as well as reducing (during the combustion process) emissions of polluting gases, such as: carbon particles, carbon monoxide, sulfur oxides and polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodiesel is usually obtained through transesterification, in which one mole of triacylglycerides reacts with three moles of alcohol (methanol or ethanol) to form three moles of biodiesel and one mole of glycerin. The reaction is usually catalyzed by a strong homogeneous base, NaOH or KOH. However, the use of homogeneous catalysts results in soap formation, separation difficulty and effluent generation. Due to these limitations, the need arose to study heterogeneous catalysts to obtain biodiesel. The CaO is a heterogeneous catalyst that stands out for the high catalytic and readily available capacity. However, the catalytic results of these solids are highly dependent on the preparation method as well as on the reaction conditions employed. Therefore, the objective of the research is to develop and evaluate several heterogeneous catalysts obtained from the shell of the calcined egg, for the production of soybean biodiesel via methyl. To obtain the different CaO samples, three raw materials (white and brown eggshell and commercial CaCO<sub>3</sub>) calcined at different temperature (800°C, 900°C and 1000°C) and time conditions (80, 120 and 160 minutes) over a heating rate of 5°C min<sup>-1</sup>. Totaling 27 samples. The best result among the eggshells was the white sample calcined at 800°C in 160 minutes (CB8P16). The CaO has a disadvantage, since it undergoes hydration and carbonatation reactions very easily, forming respectively Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>. However, even after the majority formation of CaCO<sub>3</sub>, the properties and characteristics present are maintained, as a strong base and presence of active sites on the surface, which characterize as a solid catalytic potential for transesterification reaction. Another reason for the maintenance of the catalytic capacity is in the formation of Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, obtained from the initial mixture between methanol and CaO, which presents more catalytic characteristics than CaO causes a process called CaO activation. The calcined mixture between the CaO derived from the eggshell of the chicken egg and the diatomite, formed the wollastonite, which presents a better catalytic performance than the CaO under some reaction conditions.

**Keywords:** Biodiesel, Heterogeneous catalysis, Eggshell.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelas oportunidades que a vida me ofereceu. Agradeço também pela força e determinação que me fizeram não desperdiçar essas oportunidades, e as pessoas maravilhosas que foram colocadas na minha vida durante o período desta pesquisa.

Agradeço a meu filho Guilherme, minha principal fonte de motivação para jamais desistir das batalhas da vida. A minha mulher Silvana, pela paciência e compreensão nos meus momentos de estresse devido ao doutorado em conjunto com minha alta carga horária no trabalho. A minha mãe Maria das Graças pelas suas orações e paciência. Ao meu Pai Harley pelo apoio e auxílio financeiro. A minha tia Mariluce pelos seus conselhos.

Agradeço ao meu orientador Eduardo, primeiramente, por me aceitar como seu orientando, pelo apoio para assumir o concurso de professor de Pernambuco no meio do doutorado e pela compreensão e ajuda dos vários empecilhos ocorridos no decorrer da pesquisa e das publicações.

Agradeço aos meus colegas de doutorado pelos bons momentos vividos nessa caminhada, em especial: Kaka, Suylan, Paula, Alfredo, Vivian, Makezia, Fernando e João Miller. Como também, aos técnicos do laboratório: Thyrone, Cris e Paulino.

Agradeço aos professores Humberto, Roberta, Marciolita e Luís por aceitarem participar da minha banca de qualificação e defesa. Agradecer também pelas contribuições sugeridas que melhoraram significativamente o trabalho.

Agradeço ao professor Dr. Osvaldo e o projeto MEG (monoetileglicol), pelo acesso ao uso dos equipamentos de termogravimetria.

Agradeço aos colegas e amigos que dividi o apartamento: Hugo, Paullene, Brener Danilo, Fran, Helder, Glaube e em especial Romerito, que foi meu companheiro de moradia desde o início do mestrado até me mudar para Santa Terezinha.

Agradeço a Sidney, Simone e sua família, por ter me acolhido e me tratado tão bem nessa nova etapa da minha vida.

Agradeço a Janduir pela grande ajuda nesse doutorado: Foi à pessoa que me apresentou ao programa; Responsável pela realização de boa parte das análises e caracterizações presente nesse trabalho; E pelas belíssimas e nobres ações que tornaram minha vida menos difícil nesse período de doutorado.

Agradeço a Mário que trabalhou na pesquisa comigo, como voluntário, de forma responsável e dedicada e ao professor Carlos Souto por me doar o reagente 2,4-nitroanilina.

Agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro de 3 anos e meio.

Agradeço aos meus companheiros de board games: Firmino, Éryk, Júnior, Sabrina, Vitor e Edu, que me proporcionaram momentos de distração e diversão em um ano tão estressante para mim.

Agradeço a todos os meus colegas de trabalho pelo apoio e compreensão, principalmente a: Marcelo, Djalma, Manuel, Luciana, Claudeci, Francisquinha e Sandreana. E a direção da escola: Acidália, Socorro e Solange.

Meu muito Obrigado! Que Deus os abençoe a todos!

# SUMÁRIO

<b>1. Introdução Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>1.1. Objetivo Geral.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>18</b>
<b>2. Aspectos Teóricos.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1. Energia e meio ambiente .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2. Biocombustíveis.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3. Biodiesel .....</b>	<b>23</b>
<b>2.3.1. Matéria-prima.....</b>	<b>26</b>
2.3.1.1. Óleo de Soja .....	27
<b>2.3.2. Transesterificação.....</b>	<b>29</b>
<b>2.3.3. Catalisadores heterogêneos.....</b>	<b>32</b>
2.3.3.1. Óxido de Cálcio.....	35
2.3.3.2. Formação de catalisadores de óxidos mistos utilizando o CaO como precursor .....	36
2.3.3.3. Diatomita.....	37
<b>2.4. Referências .....</b>	<b>39</b>
<b>Avaliação de catalisadores heterogêneos derivados da casca do ovo branco e marrom para síntese de biodiesel de soja .....</b>	<b>45</b>
<b>3.1. Introdução .....</b>	<b>45</b>
<b>3.2. Materiais e métodos.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.1. Matéria Prima.....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.2. Obtenção dos Catalisadores Heterogêneos .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2.3. Síntese do biodiesel .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2.4. Caracterizações.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3. Resultados e discussões.....</b>	<b>50</b>

<b>3.3.1. Análises dos Catalisadores</b> .....	<b>50</b>
3.3.1.1. Termogravimetria.....	50
3.3.1.2. Fluorescência de raio X (FRX) .....	52
3.3.1.3. Granulometria e BET .....	52
3.3.1.4. Difração de Raio X .....	54
3.3.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura .....	55
<b>3.3.2. Análises do biodiesel</b> .....	<b>57</b>
3.3.2.1. Cromatografia Gasosa .....	57
3.3.2.2. Espectro de absorção na região do Infravermelho (IR).....	58
3.3.2.3. Termogravimetria do biodiesel e óleo de soja .....	59
3.3.2.4. Análise térmica diferencial - DTA .....	65
<b>3.4. Conclusões</b> .....	<b>67</b>
<b>3.5. Referências</b> .....	<b>67</b>
<b>Influência da carbonatação e reidratação do CaO, derivado da calcinação da casca do ovo de galinha, no processo catalítico de transesterificação do óleo de soja</b> .....	<b>73</b>
<b>4.1. Introdução</b> .....	<b>73</b>
<b>4.2. Materiais e métodos</b> .....	<b>75</b>
4.2.1. Matéria-Prima .....	75
4.2.2. Obtenção e Caracterização do Catalisador Heterogêneo .....	75
4.2.3. Reação de transesterificação e caracterizações.....	77
<b>4.3. Resultados e discussões</b> .....	<b>78</b>
4.3.1. Aumento da Massa .....	78
4.3.2. Fluorescência de Raio X.....	79
4.3.3. Difração de Raio X .....	80
4.3.4. Estudo Termogravimétrico (TG) do catalisador .....	81
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	84
4.3.6. Área Superficial BET .....	86
4.3.7. Força básica .....	87
4.3.8. Estudo termogravimétrico (TG) do biodiesel .....	88
4.3.9. Cromatografia Gasosa (CG).....	90

4.4. Conclusão.....	94
4.5. Referências .....	94
<b>Desenvolvimento e avaliação de catalisadores heterogêneos produzidos a partir da casca de ovo de galinha e diatomita. ....</b>	<b>100</b>
5.1. Introdução .....	100
5.2. Materiais e métodos .....	102
5.2.1. Matéria-Prima .....	102
5.2.2. Sínteses e Caracterizações dos Catalisadores Heterogêneos .....	102
5.2.3. Síntese e caracterização do biodiesel .....	103
5.3. Resultados e discussão .....	104
5.3.1. Fluorescência de Raio X (FRX).....	104
5.3.2. Difração de raio X.....	105
5.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos para sólido catalítico .....	107
5.3.4. Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	108
5.3.5. Microscopia eletrônica de Varredura.....	109
5.3.6. Caracterização do Biodiesel.....	111
5.3.7. Influência nas condições da reação transesterificação. ....	114
5.4. Conclusão.....	120
5.5. Referências .....	120
<b>6. Conclusões gerais .....</b>	<b>127</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>131</b>

## LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1 – Consumo de energia global em 2013, discriminada por setores.....	21
Figura 2.2 – Representação da estrutura molecular do composto triacilglicerídeos.....	29
Figura 2.3 – Representação química da reação de transesterificação.....	30
Figura 2.4 – Representação do mecanismo da reação de transesterificação, rota etílica e catálise básica.....	31
Figura 2.5 – Esquema das divisões e subdivisões dos catalisadores heterogêneos.....	33
Figura 2.6 – Mecanismo da reação de transesterificação com catálise básica heterogênea....	34
Figura 2.7 – Morfologia de diversos tipos de diatomáceas.....	38
Figura 3.1 – Reator utilizado para reação de transesterificação.....	48
Figura 3.2 – Curva termogravimétrica derivada da decomposição: Casca de ovo marrom, casca de ovo branca e CaCO <sub>3</sub> Comercial.....	51
Figura 3.3 – Análise de DRX das amostras: CB8P12, CB8P16, CI8P12, CI10P12, CM8P8 e CM8P12.....	55
Figura 3.4 – Imagens dos catalisadores heterogêneos: a) CB8P12, b) CB8P16, c) CI8P12, d) CI10P12, e) CM8P8 e f) CM8P12.....	56
Figura 3.5 – Espectro de infravermelho das amostras CB8P12, CM8P12, CI8P12 e óleo de soja.....	58
Figura 3.6 – Curva termogravimétrica derivada da decomposição do óleo de soja.....	59
Figure 3.7 – DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada de casca de ovo marrom.....	65
Figure 3.8 – DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada de casca de ovo branco .....	66
Figure 3.9 – DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada do CaCO <sub>3</sub> .....	66
Figura 4.1 – Variação percentual da massa da casca do ovo calcinado por dias.....	79
Figura 4.2 – Difração de raio X das amostras de casca de ovo de galinha nos períodos de 1, 2, 3, 4, e 15 dias após a calcinação.....	80
Figura 4.3 – Curvas termogravimétricas das amostras CD1, CD2, CD3, CD4, e CD15.....	82
Figura 4.4 – Casca de ovo de galinha calcinado a) CD1, b) CD2, c) CD3, d) CD4 e e) CD15.....	85
Figura 4.5 – Isotermas de absorção de N <sub>2</sub> , do catalisador nas amostras CD1, CD2, CD3, CD4 e CD15.....	86

Figura 4.6 – Curvas termogravimétricas das amostras de biodiesel catalisadas pelas cascas de ovo de galinha após diferentes dias de calcinação.....	89
Figura 4.7 – Cromatograma das amostras de biodiesel BCD1, BCD2, BCD4 e BCD15.....	91
Figura 4.8 – Rendimento do biodiesel na reação de transesterificação.....	92
Figura 5.1 – DRX das amostras CaO e DiaCaO.....	106
Figura 5.2 – Espectro de absorção da amostra DiaCaO.....	108
Figura 5.3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos sólidos catalíticos.....	119
Figura 5.4 – MEV das amostras de: a) CaO, b) diatomita, c) DiaCaO.....	110
Figura 5.5 – Espectros de IV das amostras de biodiesel DiaCaO e CaO.....	111
Figura 5.6 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H entre 3,9 a 5,9 ppm da amostra de biodiesel de CaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.....	112
Figura 5.7 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de biodiesel de DiaCaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.....	113
Figura 5.8 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de biodiesel de CaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.....	113
Figura 5.9 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando a razão molar metanol/óleo. Tempo de reação 2 horas e 2% de catalisador: a) DiaCaO e b) CaO...	115
Figura 5.10 – Rendimento do biodiesel obtido nas reações de transesterificação, variando a razão molar metanol/óleo. Tempo de reação 2 horas e 2% de catalisador.....	116
Figura 5.11 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando o percentual de catalisador empregado. Razão molar metanol/óleo 6:1, tempo 2 horas. a) CaO, b) DiaCaO.....	117
Figura 5.12 – Rendimento do biodiesel nas reações de transesterificação, variando o percentual de catalisador empregado. Razão molar metanol/óleo 6:1, tempo 2 horas.....	118
Figura 5.13 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando o tempo de reação. Razão molar metanol/óleo 9:1 e 6% catalisador: a) CaO, b) DiaCaO.....	119
Figura 5.14 – Rendimento do biodiesel obtido nas reações de transesterificação, variando o tempo de reação. Razão molar metanol/óleo 9:1 e 6% catalisador.....	120

**LISTAS DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Especificação do Biodiesel B100 do Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP.....	25
Tabela 2.2 – Ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras.....	27
Tabela 2.3 – Ácidos graxos insaturados que ocorrem nos óleos e gorduras.....	27
Tabela 3.1 – Catalisadores produzidos em diferentes condições de calcinação e matéria-prima.....	47
Tabela 3.2 – Dados da composição química dos óxidos formados através da calcinação da casca do ovo branca, casca do ovo marrom e CaCO <sub>3</sub> Comercial.....	52
Tabela 3.3 – Granulometria média e área superficial BET dos catalisadores obtidos.....	53
Tabela 3.4 – Composição dos ácidos graxos presentes no biodiesel de óleo de soja.....	57
Tabela 3.5 – Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da casca marrom de ovo.....	60
Tabela 3.6 – ANOVA dos parâmetros de temperatura e tempo de calcinação da casca marrom na conversão do biodiesel.....	62
Tabela 3.7 – Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da casca branca de ovo de galinha.....	62
Tabela 3.8 – ANOVA dos parâmetros de temperatura e tempo de calcinação da casca branca na conversão de biodiesel.....	63
Tabela 3.9 – Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da CaCO <sub>3</sub> .....	64
Tabela 4.1 – Percentual de óxidos presentes na amostra de casca de ovo galinha calcinado.....	80
Tabela 4.2 – Composição química da amostra sólida catalítica em diferentes dias após a calcinação.....	83
Tabela 4.3 – Área superficial e volume dos poros do catalisador em diferentes dias a partir da calcinação.....	87
Tabela 5.1 – Composição química dos óxidos da diatomita e da calcinação da casca do ovo branca.....	105

**LISTA DE ABREVIATURAS**

APN – Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis

ASTM – American Society for Testing and Materials

B100 – Biodiesel sem mistura com diesel.

BCD1 – Biodiesel produzido pelo catalisador com CD1

BCD2 – Biodiesel produzido pelo catalisador com CD2

BCD3 – Biodiesel produzido pelo catalisador com CD3

BCD4 – Biodiesel produzido pelo catalisador com CD4

BCD15 – Biodiesel produzido pelo catalisador com CD15

BEM – Balanço Energético Nacional

BET - Teoria de Adsorção Multimolecular de Brunauer, Emmett, Teller

BP – British Petroleum

CB8P8 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha calcinado em 800 °C e 80 min.

CB9P8 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha calcinado em 900 °C e 80 min.

CB10P8 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha calcinado em 1000 °C e 80 min.

CB8P12 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha calcinado em 800 °C e 120 min.

CB9P12 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha calcinado em 900 °C e 120 min.

CB10P12 – CaO derivado da casca do ovo branca de galinha calcinado em 1000 °C e 120 min.

CB8P16 – CaO derivado da casca do ovo branca de galinha calcinado em 800 °C e 160 min.

CB9P16 – CaO derivado da casca do ovo branca de galinha calcinado em 900 °C e 160 min.

CB10P16 – CaO derivado da casca do ovo branca de galinha calcinado em 1000 °C e 160 min.

CD1 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha após 1 dia de calcinação.

CD2 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha após 2 dias de calcinação.

CD3 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha após 3 dias de calcinação.

CD4 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha após 4 dias de calcinação.

CD15 – CaO derivado da casca do ovo branco de galinha após 15 dias de calcinação.

CEN – Comité Européen de Normalisation

CI8P8 – CaO derivado do CaCO<sub>3</sub> industrial calcinado em 800 °C e 80 min.

CI9P8 – CaO derivado do CaCO<sub>3</sub> industrial calcinado em 900 °C e 80 min.

CI10P8 – CaO derivado do CaCO<sub>3</sub> industrial calcinado em 1000 °C e 80 min.

CI8P12 – CaO derivado do CaCO<sub>3</sub> industrial calcinado em 800 °C e 120 min.

- CI9P12 – CaO derivado do  $\text{CaCO}_3$  industrial calcinado em 900 °C e 120 min.
- CI10P12 – CaO derivado do  $\text{CaCO}_3$  industrial calcinado em 1000 °C e 120 min.
- CI8P16 – CaO derivado do  $\text{CaCO}_3$  industrial calcinado em 800 °C e 160 min.
- CI9P16 – CaO derivado do  $\text{CaCO}_3$  industrial calcinado em 900 °C e 160 min.
- CI10P16 – CaO derivado do  $\text{CaCO}_3$  industrial calcinado em 1000 °C e 160 min.
- CM8P8 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 800 °C e 80 min.
- CM9P8 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 900 °C e 80 min.
- CM10P8 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 1000 °C e 80 min.
- CM8P12 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 800 °C e 120 min.
- CM9P12 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 900 °C e 120 min.
- CM10P12 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 1000 °C e 120 min.
- CM8P16 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 800 °C e 160 min.
- CM9P16 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 900 °C e 160 min.
- CM10P16 – CaO derivado da casca do ovo marrom de galinha calcinado em 1000 °C e 160 min.
- CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
- DiaCaO – Sólido catalítico derivado da mistura calcinada do óxido de cálcio e da diatomita.
- DOU – Diário Oficial da União
- DRX – Difração de raio-X.
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- EN – Norma Europeia.
- EUA – Estados Unidos da America
- FAME – Esteres metílicos de ácidos graxos.
- FRX – Fluorescência de Raio X
- ISO – International Organization for Standardization
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- $\text{MM}_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  – Massa molecular do hidróxido de cálcio
- $\text{MM}_{\text{CaCO}_3}$  – Massa molecular do carbonato de cálcio
- $\text{NO}_x$  – Óxidos nitroso (nitratos, nitretos e nitritos)
- PB – Paraíba
- REN21 – Política de Energia Renovável para o século XXI
- $\text{RMN}^1\text{H}$  – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.
- Rpm – Rotação por minutos.

RN – Rio Grande do Norte

TGA ou TG – Análise Termogravimétrica

$W/m^2$  – Watts por metro quadrado

$\Delta m_1$  – Variação de massa do primeiro evento de decomposição térmica

$\Delta m_2$  – Variação de massa do segundo evento de decomposição térmica

---

---

# **CAPÍTULO 1**

## Introdução Geral

---

---

# 1. Introdução Geral

Há vários motivos para buscar alternativas aos combustíveis derivados de petróleo. As reservas de petróleo bruto são limitadas e a demanda por combustíveis é cada vez maior. Essa demanda não é restrita apenas ao setor de transportes, no setor agrícola e industrial, também dependem do abastecimento de combustível. Isso leva ao aumento acentuado dos preços do petróleo bruto. Desde 1999-2000 a 2014-15, os preços do petróleo bruto aumentaram acintosamente acima de 20 \$ por barril para cerca de 140 \$ por barril e, em seguida, voltou para cerca de 60 \$. Portanto, quando o mundo está prestes a enfrentar crises de energia em conjunto com crises ambientais, pesquisadores de todo o mundo estão olhando as opções alternativas para reduzir essa alta dependência de combustíveis convencionais. O combustível diesel é usado principalmente no setor de transporte. Em muitos países, como a Índia, a demanda por diesel é bem maior do que a gasolina. Portanto, é urgente encontrar as alternativas para o diesel (SALUJA et al., 2016).

Uma grande alternativa é o biodiesel, um combustível renovável derivado de óleos vegetais e gordura animal, empregado para motores do ciclo diesel. Várias pesquisas abordam suas vantagens em comparação ao diesel derivado de petróleo, tais como: livre de enxofre e aromáticos, não é tóxico, facilmente biodegradável, seguro de manusear, produz menos poluentes atmosféricos, aumenta a lubrificidade e as suas principais propriedades físico-químicas são comparáveis às dos combustíveis convencionais. No entanto, o biodiesel apresenta algumas desvantagens em comparação ao diesel convencional. As principais são: maior emissão de NOx pela combustão, baixa estabilidade oxidativa, e um maior custo de produção (RAMOS et al., 2000).

O processo de purificação do biodiesel é uma das principais causas de seu elevado custo de produção, devido às indústrias ainda utilizarem grande quantidade de água para retirar suas impurezas durante o processo de transesterificação. Esse processo gera uma grande quantidade de efluentes, tais como compostos polares, resíduos de catalisadores e outros compostos, que não devem ser descartados no ambiente sem tratamento. A purificação é um processo que está diretamente ligado à qualidade do biodiesel. Visto que, uma purificação ineficiente pode deixar resíduos de impurezas na amostra, colaborando para acelerar a degradação. O teor de água, a contaminação por catalisador, resíduos de glicerina, e as condições de secagem contribuem significativamente para diminuição da qualidade do biodiesel (BORO et al., 2012).

Nas reações de transesterificação, o emprego de catalisadores heterogêneos pode ser uma alternativa viável para diminuição dos efluentes na produção de biodiesel e, conseqüentemente, para diminuição dos custos com os processos de purificação e tratamento dos resíduos. Uma das vantagens dos catalisadores heterogêneos em relação à catálise homogênea (atualmente mais utilizada nas indústrias) é a facilidade no processo de purificação do biodiesel, tendo em vista que permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários catalisadores sólidos com grande potencial para a síntese do biodiesel foram propostos. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO et al., 2011).

Outro fator importante, é que os catalisadores homogêneos básicos: NaOH e KOH são difíceis de remover depois da reação de transesterificação. Nos processos de purificação via úmida é necessário uma grande quantidade de água destilada para remover de forma significativa os catalisadores básicos NaOH e KOH do biodiesel. Nos processos de purificação via seca, a remoção destes catalisadores também se mostra pouco eficiente. O mesmo não acontece com os catalisadores heterogêneos, já que estes são de fácil remoção, podendo até ser separado do biodiesel pelos processos de filtração. Outra vantagem, no emprego de catalisadores heterogêneos para a produção do biodiesel em termos de economia, está na obtenção de catalisadores a partir de materiais provenientes de resíduos industriais, que podem baratear o custo final da produção (BORO et al., 2012; GHESTI et al., 2012).

Muitos dos catalisadores heterogêneos, empregados nas reações de transesterificação, não conseguem obter a conversão mínima de alquil éster de ácidos graxos, estabelecida pelo Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP, no qual determina que o teor de éster presente no mínimo 96,5%. Este baixo desempenho é ainda mais significativo nas reações via etanol, visto que o etanol é uma molécula menos reativa devido a sua baixa polaridade, ocasionada pelo seu maior tamanho (BASUMATARY, 2015).

Portanto, com base na influência dos catalisadores heterogêneos para a redução de custos nos procedimentos de purificação e tratamento de efluentes do biodiesel, junto com a dificuldade de se obter uma conversão dentro dos valores estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP, se faz necessário estudar, desenvolver e avaliar novos catalisadores heterogêneos em conjunto com procedimentos mais adequados, com o intuito de verificar a eficiência desses catalisadores para a produção do biodiesel de soja.

## 1.1. Objetivo Geral

Desenvolver e avaliar catalisadores heterogêneos obtidos a partir da casca do ovo calcinado, para produção de biodiesel de soja via metílica.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Produzir, caracterizar e analisar os catalisadores obtidos através da calcinação da casca de ovo de galinha, a partir de diferentes matérias-primas e condições de calcinação.
- Utilizar e avaliar os catalisadores derivados da calcinação da casca de ovo de galinha para reação de transesterificação, utilizando o metanol e o óleo de soja como reagente.
- Estudar a variação da eficiência catalítica da casca do ovo de galinha calcinado em diferentes dias após a calcinação.
- Estabelecer padrões e características pós-calcinação que podem influenciar na capacidade catalítica do sólido derivado da casca do ovo.
- Desenvolver e avaliar um suporte, feito de rejeito e material de baixo custo, para a produção de um novo catalisador heterogêneo derivado da casca do ovo calcinado.

---

---

## **CAPÍTULO 2**

Aspectos teóricos

---

---

## 2. Aspectos Teóricos

### 2.1. Energia e meio ambiente

Nos anos de 2000 a 2005, houve um grande aumento no consumo de energia no mundo, devido à expansão econômica de países em desenvolvimento, como a China e a Índia. O crescimento energético continuou aumentando em um ritmo acelerado até os anos de 2008, no qual teve uma pequena redução do seu consumo em função da crise financeira que se iniciou nesse período (LEITE, 2011).

Esse crescimento gradativo do mundo por um maior consumo de energia vem encadeando preocupações com o esgotamento de fontes energéticas. Essa preocupação não é nova, no ano 1972, em Estocolmo, a Conferência das Nações Unidas relatava esse sentimento, em que não se restringia apenas a questão da energia, mas também a capacidade da terra em suportar tamanho crescimento da utilização predatória dos recursos naturais, para a geração e consumo de energia (LEITE, 2011).

A partir desse evento, a preocupação ambiental ganhou volume e não demorou muito tempo para que esses assuntos fossem divulgados nas redes de comunicações. Um dos problemas ambientais mais abordados no momento é chamado *desequilíbrio do efeito estufa*. Esse fenômeno acontece através da absorção da radiação eletromagnética infravermelha emitida pelo sol, que oscila em torno de  $390 \text{ W/m}^2$ , no qual  $150 \text{ W/m}^2$  são absorvidos pelos gases presentes na superfície terrestre, que implica em um aumento nos movimentos rotacionais e vibracionais das moléculas, que conseqüentemente passam a emitir a radiação que foi absorvida. Dessa forma, as moléculas vizinhas irão absorver e emitir estas radiações, ocasionando uma reação em cadeia, espalhando a radiação por todas as direções da superfície, estabilizando o clima da terra em uma temperatura mais quente do que seria com a falta da atmosfera (TOLETINO & ROCHA-FILHO, 1998; LEITE, 2011).

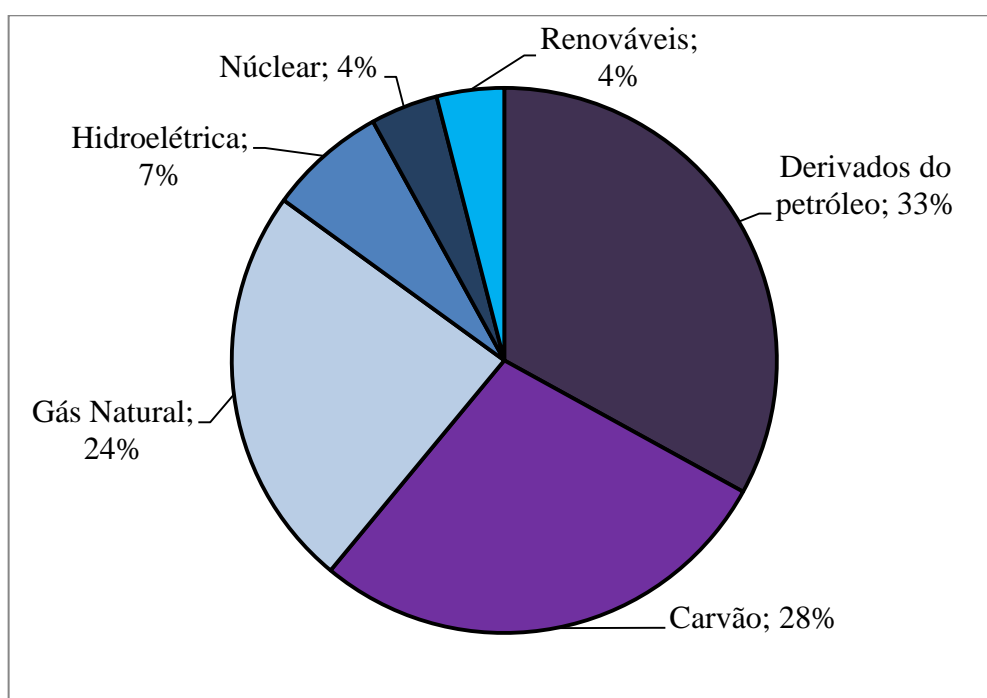
Dos gases atmosféricos que provoca o efeito estufa, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o que mais preocupa a comunidade científica, no que se refere ao agravamento do efeito estufa, visto que é o gás mais produzido em decorrência das atividades humanas. Grande parte do  $\text{CO}_2$  emitidos pela ação do homem é proveniente de motores alimentados por combustíveis fósseis, geralmente veículos de transporte, que descarrega diariamente toneladas de dióxidos de carbono na atmosfera (MARTINS et al., 2003).

Além desse e de outros problemas ambientais, o Conselho Mundial de Energia (World Energy Council, 2011) alerta que as reservas de petróleo do mundo são suficientes

para um período de médio prazo. Isso pode acarretar em um grave problema no futuro não muito distante, já que com o aumento da população mundial e a demanda energética tende a aumentar acentuadamente.

Segundo dados da corporação British Petroleum - BP (2014) sobre o consumo de energia (Figura 2.1), apenas 9% de toda matriz energética do mundo é derivada de fontes renováveis, sendo que apenas 2% correspondem à energia: eólica, solar, biocombustíveis, termoquímica. Já o consumo de energia derivado do petróleo representa 33%, mostrando ainda a grande dependência que o mundo tem sobre essa matriz energética.

Figura 2.1 - Consumo de energia global em 2013, discriminada por setores.



Fonte: BP Statistical Review of World Energy June, 2018.

Tendo em vista esta alta dependência mundial por energias não renováveis, principalmente derivados do petróleo, se fazem necessárias pesquisas para desenvolvimento de novas fontes de energias renováveis alternativas, que além de suprir a demanda energética, possam contribuir para diminuição de alguns problemas ambientais que vem afetando equilíbrio do nosso planeta, como é o caso do efeito estufa.

## 2.2. Biocombustíveis

Segundo dados do Balanço Energético Nacional – BEN (2018), diferente da maioria dos outros países do mundo, o Brasil apresenta grande parte da sua matriz energética de fontes renováveis, cerca de 43% de toda energia proveniente do país, resultado muito acima da média mundial, que é aproximadamente 11%.

Um dos motivos para o país produzir grandes quantidades de energias renováveis, está relacionado diretamente com a grande quantidade de rios em seu território, que possui potencial para geração de energia hidráulica. Como também, a grande quantidade de biocombustíveis que são produzidos anualmente no país, os quais são responsáveis por mais 18% de toda a matriz energética, diminuindo assim a dependência de combustíveis fósseis (BEN, 2018).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP os biocombustíveis são:

Derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP 2019).

O biocombustível teve origem em Paris, durante uma exposição de motores em 1890, quando a companhia francesa Otto demonstrou que o funcionamento de um motor a diesel construído para ser alimentado com petróleo, teve um desempenho semelhante quando consumia óleo de amendoim. O inventor destes motores foi o alemão Rudolf Diesel, que escreveu em seu livro (Combustíveis Líquidos) a utilização bem sucedida de óleo de amendoim em máquinas de diesel (KNOTHE & GERPEN, 2006).

No entanto, a grande oferta de petróleo no mercado em conjunto com seus baixos preços e alto desempenho nos motores, fez com que a importância dos óleos vegetais empregado como combustível se tornasse irrelevante (GONÇALVES & NOGUEIRA, 2007).

A história do biocombustível no Brasil se deu início em 1974, com a criação do Proálcool. Três anos depois foi implantada a adição de 4,5% de álcool na gasolina. Em 1983 já se produzia e vendia carro movido a etanol hidratado. No ano de 1990 foi implantada a adição de 20% a 25% de etanol anidro na gasolina. Em 2003 foi criado o automóvel com tecnologiaflex (álcool e gasolina). Depois de 2 anos foi iniciado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Em 2010, ocorreu a adição obrigatória de 5% de biodiesel no diesel que passou para 10% em 2018, denominado de B10 (ANP, 2019).

### 2.3. Biodiesel

O relatório de 2014 da Rede de Política de Energia Renovável para o século XXI (REN21), afirma que o biodiesel teve o maior aumento entre os biocombustíveis na última década. Esse crescimento representou 15 vezes o volume de produção de 2002 a 2012. Só em 2013, de acordo com o mesmo relatório, a produção mundial e o consumo de biocombustíveis nos transportes aumentaram 7%, representando pouco mais de 116 bilhões de litros, dos quais o biodiesel representou 26 bilhões. A maior parte da produção e consumo do mercado europeu (OLIVEIRA & COELHO, 2017).

Segundo o Art. 2º da Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014- DOU 26.8.2014 o biodiesel é definido como:

Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/ esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

Ou seja, é um combustível alternativo ao óleo diesel, proveniente de fontes renováveis, que consiste de moléculas de triacilglicerídeos (MEIRA et al., 2011; GERIS et al., 2007). Esta denominação de “biodiesel” foi utilizada primeiramente pelos pesquisadores chineses (GONÇALVES & NOGUEIRA, 2007).

O biodiesel apresenta em alguns aspectos, vantagens sobre o diesel de petróleo, tal como: não é tóxico, proveniente de fontes renováveis, ambientalmente inócuos e relativamente biodegradáveis, além de diminuir (durante o processo de combustão) as emissões de gases poluentes, como: partículas de carbono (fumaça), monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (RAMOS et al., 2000; CRUZ et al., 2009). Sendo um combustível adequado ao ciclo do carbono, visto que o gás carbono liberado na atmosfera na combustão, pode ser absorvido pelas plantas oleaginosas na fotossíntese, principalmente no desenvolvimento das sementes (RAMOS et al., 2000; GONÇALVES & NOGUEIRA, 2007).

Além de ser um combustível mais adequado ao meio ambiente, o biodiesel também apresenta propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel convencional, como: conteúdo de energia, massa específica, viscosidade cinemática e número de cetano. Além disso, ele é livre de enxofre e compostos aromáticos, apresenta combustão completa e um alto ponto de inflamação, o qual facilita o manuseio, a armazenagem e o transporte, sem comprometer a quantidade de energia ao motor, com desempenho praticamente o mesmo do diesel

convencional, no que se refere à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade em comparação ao diesel mineral, o biodiesel proporciona maior lubrificidade promovendo uma redução no desgaste das partes móveis do motor. No entanto, a viscosidade muito alta diminui a eficiência na queima do motor que gera a deposição de resíduos, promovendo também o desgaste (RAMOS et al., 2000; CRUZ et al., 2009).

O Biodiesel puro pode ser denominado de B100, na qual B representa o biodiesel e o número (no caso 100) é o percentual do referido na mistura com o diesel convencional. Desde o dia 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a ser B5, ou seja, contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a partir da Resolução nº 6/2009, publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009. Atualmente a quantidade obrigatória de biodiesel no diesel é de 10% (ANP, 2019).

A análise das características e propriedades do biodiesel deverá ser realizada mediante ao emprego das especificações contidas nas normas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN) (tabela 2.1)

No Brasil, principalmente no semiárido nordestino, há muitas terras pouco produtivas, algumas em estado de desertificação ou erosão. Com a expansão do biodiesel no mercado nacional, milhares de agricultores podem cultivar uma enorme variedade de oleaginosas, com um baixo custo de produção em terras pouco produtivas, aumentando a renda com a comercialização da matéria-prima do biodiesel em conjunto com a melhoria do solo, evitando a erosão e a desertificação. O agricultor pode até utilizar culturas oleaginosas para incorporar nutrientes realizando uma rotação de culturas em suas terras (GONÇALVES & NOGUEIRA, 2007; ANP, 2019).

Tabela 2.1 - Especificação do Biodiesel B100 do Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	14112
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a	7148	1298	3675
		900	14065	4052	12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm <sup>2</sup> /s	3,0 a	10441	445	3104
		6,0			
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	200	-	6304	12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mim. (3)	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, min.	% massa	96,5	15764	-	14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	3987
				5453	20846
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	-		20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554		14108
			15555	-	14104
			15553		14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	14538
			15556	4951	14107
Fósforo, Max	mg/kg	10	15556		
Corrosividade ao cobre, 3h/50°C, máx.	-	1	15553	130	2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	14359	613 6890 (6)	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584 (8)	14105 (8)
			15771		14106 (8)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584 (8)	14105 (10)
			15342		
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,8	(8)	6584 (8)	14105(8)
			15344		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15908		
			15342(8)	6584(8)	14105(8)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15344	6584(8)	14105(8)
			15908		
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14111
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	14112 (8)

Fonte: ANP, 2019.

### 2.3.1. Matéria-prima

As gorduras são as mais importantes reservas alimentares do organismo, seja ela de cunho vegetal ou mineral. As gorduras são substâncias insolúveis em água (higroscópicas), podem ser extraída de várias substâncias como: soja, milho, linhaça, semente de algodão, semente de pinhão manso, sebo, banha de porco, manteiga e entre outros. (MORRISON & BOYD, 2005).

Segundo Gioielli et al. (2008), a aplicação da maioria dos óleos e gorduras naturais são bastante limitadas pela constituição da sua estrutura molecular (ácidos graxos e triacilgliceróis). Para ampliar seu uso, suas estruturas moleculares são modificadas através de métodos químicos, acarretando numa alteração nas características físico-químicas de um óleo ou gordura, que proporciona uma maior utilidade para produção e consumo de produtos alimentícios, cosméticos e energéticos.

Quimicamente as gorduras são constituídas por uma mistura de ésteres carboxílicos derivados de triglicerídeos, na qual estes compostos são denominados de ácidos graxos, e estes podem representar mais de 95% do peso molecular dos triglicerídeos, cujo tamanho de suas cadeias variam de acordo com a quantidade de átomos de carbono. Como também os ácidos graxos podem variar em diferentes graus de insaturação (RAMOS et al., 2000; MORRISON & BOYD, 2005; MORETTO & FETT, 1998).

A composição química dos ácidos graxos varia de acordo com a espécie da oleaginosa, a variação pode ser expressa pela relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (RAMOS et al., 2000). Dessa forma, a análise da composição de ácidos graxos é de suma importância para uma avaliação preliminar da qualidade do óleo, podendo ser realizada através de vários métodos analíticos, geralmente são utilizadas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Cromatografia em Fase Gasosa e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RAMOS et al., 2000).

Geralmente os ácidos graxos são classificados em duas categorias: saturados (Tabela 2.2) e insaturados (Tabela 2.3). Os principais ácidos saturados são: láurico, palmítico e esteárico; e insaturados: oleico, linolênico e linoleico (SOUZA-SOARES & SIEWERDT, 2005).

Tabela 2.2 - Ácidos graxos saturados que ocorrem nos óleos e gorduras.

Símbolo e número	Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial
C 4	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Butanoico	Butírico
C 6	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Hexanoico	Capróico
C 8	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	Octanoico	Caprílico
C 10	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	Decanoico	Cáprico
C 12	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH	Dodecanoico	Láurico
C 14	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH	Tetradecanoico	Mirístico
C 16	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Hexadecanoico	Palmítico
C 18	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Octadecanoico	Estearico
C 20	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> -COOH	Eicoisanoico	Araquídico
C 22	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> -COOH	Docosanoico	Behênico
C 24	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> -COOH	Tetracosanoico	Lignocérico

Fonte: Morrison & Boyd (2005).

Ácidos insaturados encontrados em gorduras naturais predominam sobre os saturados, particularmente nas plantas superiores e nos animais que habitam em lugares de baixa temperatura. Esses ácidos são predominante na configuração espacial do tipo cis = Z (SOUZA-SOARES; SIEWERDT 2005; MORETTO & FETT, 1998).

Tabela 2.3 - Ácidos graxos insaturados que ocorrem nos óleos e gorduras.

Símbolo e número	Fórmula	Nome sistemático	Nome trivial
C 16:1	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	9-hexadecanoico	Palmitoleico
C 18:1	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	9-octadecanoico	Oleico
C 18:1	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -COOH	11-octadecanoico	Pacênico
C 18:2	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	9,12-octadecanoico	Linoleico
C 18:3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	9,12,15-octadecanoico	Linolênico
C 20:4	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	5,8,11,14-eicoisanoico	Araquidônico

Fonte: Morrison & Boyd (2005).

### 2.3.1.1. Óleo de Soja

A soja (*Glycinemax* (L.) Merrill), é uma planta que pertence à família *Fabaceae*, a mesma família do feijão. Pode ser empregada na alimentação humana em diversas formas. A palavra "soja" vem do japonês *shoyu* (A planta é originária da China e do Japão, a qual tem sido cultivada há mais de 3000 anos. Algumas técnicas para cultivar grãos de soja foram

conhecidas na França e na Inglaterra desde o século 18, mas não foram desenvolvidas. Atualmente, os maiores produtores no mundo são: EUA,  $7 \times 10^7$  t; Brasil,  $5,8 \times 10^7$  t; Argentina,  $5,8 \times 10^7$  t; China,  $1,7 \times 10^7$  t; Índia,  $1,0 \times 10^7$  t (NISHINAR et al., 2014). Com essa grande produção nesses países, a soja se tornou um dos maiores produtores agrícolas do planeta. Atualmente ocupa a quarta posição na produção mundial de grãos (267 milhões de toneladas ano<sup>-1</sup>), perdendo apenas para o milho (*Zeamays* L.) (859 milhões de toneladas ano<sup>-1</sup>), trigo (*Triticumaestivum* L.) (655 milhões de toneladas ano<sup>-1</sup>) e arroz (*Oryza sativa* L.) (469 milhões de toneladas ano<sup>-1</sup>) (DESTRO et al., 2013).

Os grãos de soja tem grande importância no âmbito alimentício, tecnológico e econômico, atendendo uma grande diversidade de mercado, como: produção de farelo, farinhas, óleo, bebidas e outros produtos. A área plantada com soja é de 27,72 milhões de hectares, apresentando crescimento de 10,7 %, em relação à safra anterior (OLIVEIRA et al., 2015).

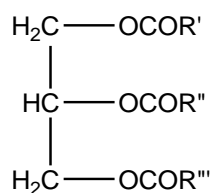
A massa seca dos grãos de soja apresenta aproximadamente 40% de proteína e 20% de óleo. No entanto, devido às diferenças nas variedades genéticas, condições ambientais e de processamento, a soja e seus produtos derivados, originários de vários países, mostram-se diferenças consideráveis na composição química (óleo, umidade, perfil de ácidos graxos) e características nutricionais (proteínas, aminoácidos, açúcares) (MILAZZO et al., 2013).

O óleo de soja é, principalmente, composto por cinco ácidos graxos: ácido palmítico (C16: 0, ~ 10%), ácido esteárico (C18: 0, ~ 4%), ácido oleico (C18: 1, ~ 18%), ácido linoleico (C18: 2, ~ 55%) e ácido linolénico (C18: 3, ~ 10%), contém uma proporção elevada de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA, 63,0%) (ver Tabela 2.5), uma característica que determina a sensibilidade à oxidação. No entanto, essa característica também oferece um biodiesel com maior biodegradação, toxicidade reduzida, aumento do ponto de inflamação e emissões mais baixas. O problema da baixa resistência à oxidação e limitado prazo de validade pode ser superado por modificação química (nomeadamente hidrogenação parcial e epoxidação), aditivação, interesterificação com óleo de palma, a mistura (por exemplo, com colza ou óleo de jojoba), ou modificação genética com redução de ácido linolénico. Além disso, o problema com o ponto de fluidez pode ser resolvido através da mistura com outros líquidos, ou por aditivação (MILAZZO et al., 2013).

### 2.3.2. Transesterificação

As moléculas de triacilglicerídeos são formadas por três ácidos graxos de cadeia longa, ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (Figura 2.2). Esses ácidos graxos apresentam variação na cadeia carbônica (representado na Figura 2.2 por R) com diferentes: número de carbonos, orientação, quantidade de insaturação e posição das ligações duplas, dependendo da espécie vegetal e animal que foi extraída o óleo (GERIS et al., 2007).

Figura 2.2 - Representação da estrutura molecular do composto triacilglicerídeos.

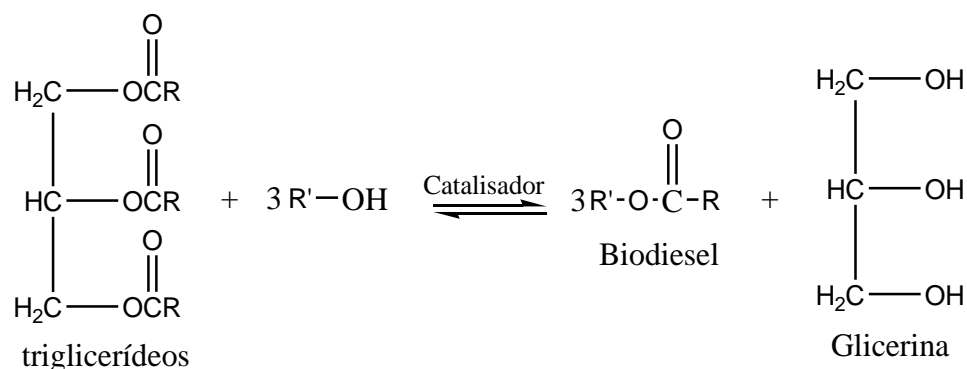


Fonte: Knothe & Gerpen, 2006.

Existem vários procedimentos químicos para transformar os triacilglicerídeos em biodiesel, visto que as características e propriedades físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos são mais semelhantes ao diesel fóssil, como as moléculas são menores a viscosidade diminui e a eficiência na combustão aumenta. O procedimento mais conhecido e utilizado é a transesterificação, já que é um método simples e rápido, além de não demandar muitos recursos de reagentes e materiais (GERIS et al., 2007).

A transesterificação é uma reação orgânica que transforma um éster em outro. Com relação ao biodiesel consiste na reação de um mol dos triacilglicerídeos, com três mols de álcool (geralmente metanol ou etanol por apresentar baixo custo e polaridade alta) na presença de um catalisador, que acelera e aumenta o rendimento da reação (Figura 2.3) (GERIS et al., 2007).

Figura 2.3 - Representação química da reação de transesterificação.



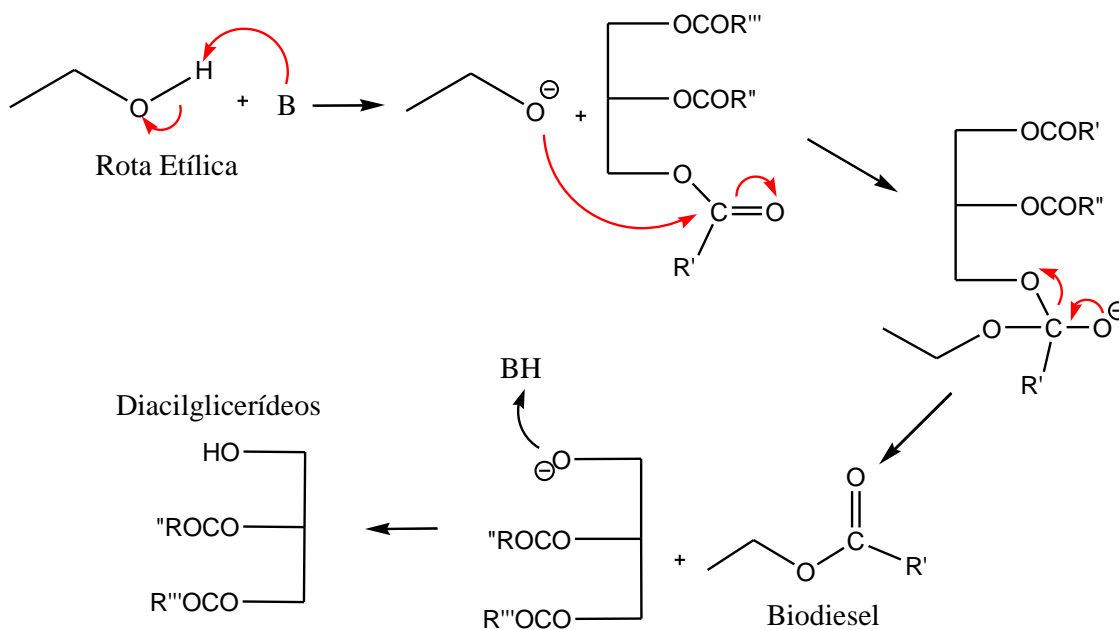
Fonte: Knothe & Gerpen, 2006.

Na reação completa de transesterificação são formados dois intermediários de reações, denominados de monoacilglicerídeos e diacilglicerídeos, para depois formarem os produtos finais, que constitui de 3 mols de biodiesel para cada mol de glicerina. A glicerina é o produto secundário, mais denso que o biodiesel, por isso, pode ser separado utilizando um funil de separação (GERIS et al., 2007).

Os catalisadores empregados na transesterificação podem ser um ácido forte, uma base forte ou enzimas. Em geral, é mais comum encontrar nas literaturas referentes ao biocombustível, reações de transesterificação empregando a catalise básica, utilizando hidróxidos de metais alcalinos, tais como: hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) nas quais são observados melhores rendimentos e seletividade. Também se utiliza catalisadores básicos não iônicos, por que apresentam a vantagem de não formar sabão e outros produtos indesejáveis (GERIS et al., 2007).

A Figura 2.4 descreve o mecanismo da reação de transesterificação, sob catálise básica, somente até a formação do diacilglicerídeos, visto que o mecanismo se repete para a formação de monoacilglicerídeos e posteriormente a glicerina.

Figura 2.4 - Representação do mecanismo da reação de transesterificação, rota etílica e catálise básica.



Fonte: Adaptado de Geris et al. (2007).

Na primeira etapa do mecanismo proposto ocorre a reação entre o etanol e a base forte (geralmente KOH e NaOH), a partir da protonação da base, deixando o etanol oxidado para reagir através de um ataque nucleofílico ao triacilglicerídeo. O Etóxido formado na primeira etapa ataca uma das carbonilas localizadas nos extremos da molécula (por estar mais desprotegida) deslocando a carga eletrônica da ligação  $\pi$  para o oxigênio. Em seguida, ocorre um rearranjo eletrônico que acarreta na quebra da ligação entre o carbono carbonílico e o oxigênio ligado ao triacilglicerídeo, formando o biodiesel e um intermediário tetraédrico. Este intermediário irá reagir com o catalisador hidrogenado na primeira etapa, formando um diacilglicerídeo. Este mecanismo vai se repetir ainda duas vezes até formar glicerina e três moléculas de biodiesel (SILVA, 2005).

Na indústria, na reação de transesterificação, utiliza-se uma razão molar equivalente a 1 mol de óleo, para cada 6 mols de álcool na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou de potássio, porque o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido (RAMOS et al., 2000).

### 2.3.3. Catalisadores heterogêneos

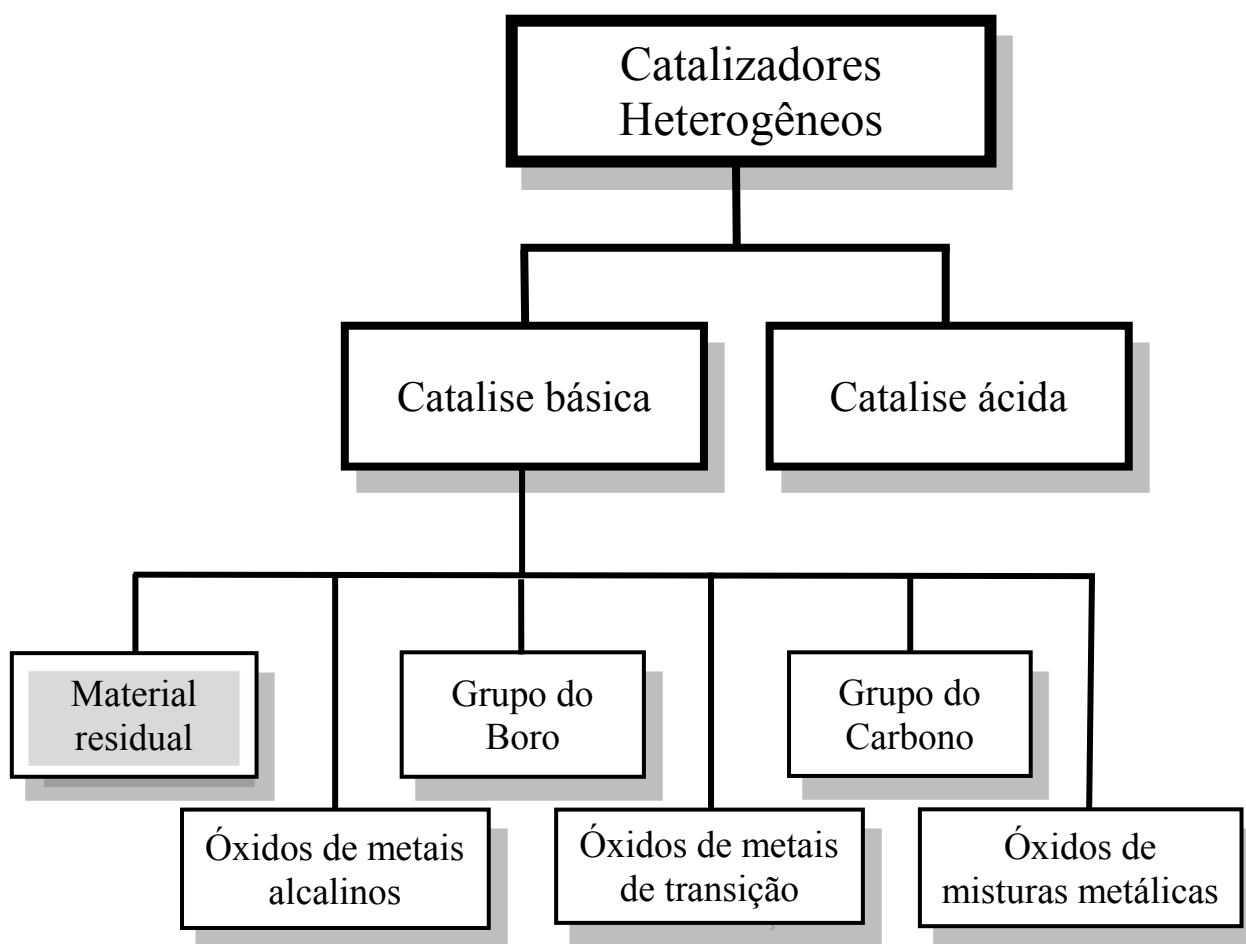
Os catalisadores empregados na transesterificação são: ácidos fortes, bases fortes e enzimas, que podem ser homogêneos ou heterogêneos. Em geral, é mais comum encontrar nas literaturas referentes ao biocombustível, reações de transesterificação empregando a catálise básica homogênea, utilizando hidróxidos de metais alcalinos, tais como: hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH), nas quais são observados melhores rendimentos e seletividade. Também se utiliza catalisadores básicos não iônicos, porque apresentam a vantagem de não formar sabão e outros produtos indesejáveis (GERIS et al., 2007).

Embora os processos de produção de biodiesel obtidos a partir de catalisadores homogêneos são relativamente mais rápidos e mostram conversões elevadas, a sua utilização na reação de transesterificação com óleo vegetal resulta na formação de sabão, ou seja, em uma reação indesejável. Além disso, eles não podem ser reutilizados ou regenerados, uma vez que o catalisador não é consumido na reação, a separação entre o catalisador e os produtos (biodiesel e glicerina) torna-se muito mais difícil e demorado, resultando em custos de produção mais elevados (BORO et al., 2012). Devido a estas limitações, se faz necessário estudar o emprego de novos catalisadores nas reações de transesterificação com o intuito de facilitar os processos de purificação. (GALVÃO et al., 2012). O estudo com catalisadores heterogêneos surgiu da necessidade de obtenção de um biodiesel com menores custos nos processos de purificação, que são associados a catalisadores homogêneos (corrosão, neutralização, decomposição do catalisador, etc.) (GHESTI et al., 2012).

O termo “catalisadores heterogêneos” é atribuído a todo catalisador que não permaneça na mesma fase de estado que os reagentes durante todo o processo de reação. Ela apresenta as seguintes vantagens em relação aos catalisadores homogêneos: (1) o catalisador pode ser reciclado (reutilizado), (2) não há formação de águas residuais produzidas durante o processo e (3) a maior facilidade de separação entre o catalisador e o biodiesel, como também entre o catalisador e o glicerol. Durante a transesterificação catalítica homogênea, o glicerol produzido é de baixa qualidade e requer longo processo e destilação para a purificação. Todos estes processamentos aumentam o custo dos produtos finais (biodiesel e glicerina). Além disso, a base homogênea do processo de transesterificação catalisada encontrou problemas para lidar com múltiplos stocks alimentares. Por outro lado, o processo de transesterificação catalítica heterogênea ultrapassa estes problemas, porque o metanol ou o etanol não se mistura com o catalisador sólido heterogêneo (CHOUHAN & SARMA, 2011).

Os catalisadores heterogêneos (Figura 2.5) são divididos em dois tipos: a catálise básica e a catálise ácida. A catálise básica é subdividida em vários tipos: óxidos de metais alcalinos e derivados, óxidos de metais alcalino-terrosos e derivados, óxidos de metais de transição e derivados, óxidos de metais mistos e derivados, resinas de troca iônica, óxidos à base de carbono, base grupo de boro e material residual (CHOUHAN & SARMA, 2011; SEMWAL et al., 2011).

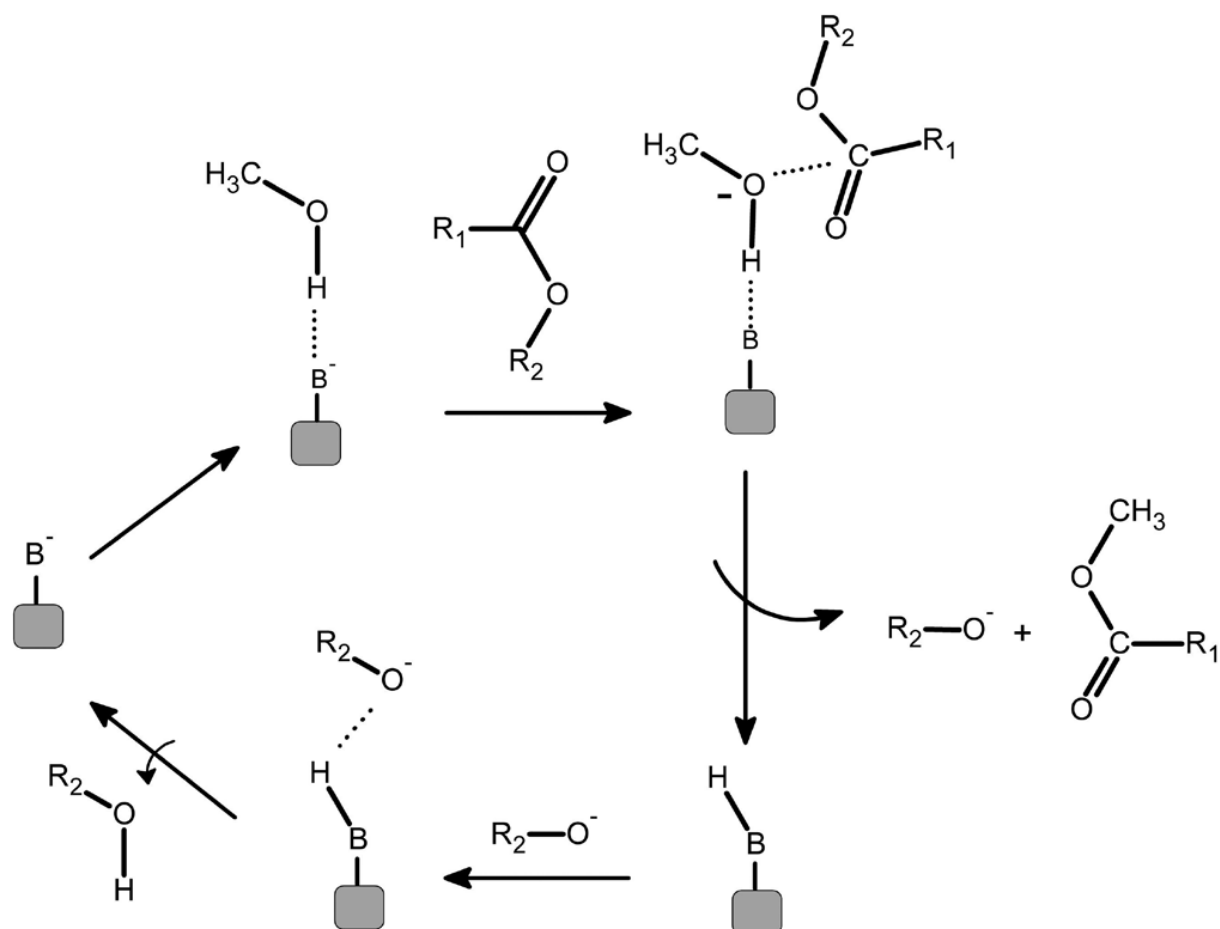
Figura 2.5 - Esquema das divisões e subdivisões dos catalisadores heterogêneos.



Fonte: Adaptado de Chouhan & Sarma, 2011.

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel. Para melhor compreensão da ação destes catalisadores, é apresentado a seguir o mecanismo geralmente associado à ação de bases de Lewis em reações de transesterificação (Figura 2.6) (CORDEIRO et al., 2011).

Figura 2.6 - Mecanismo da reação de transesterificação com catálise básica heterogênea.



Fonte: Cordeiro et al. (2011).

Na figura 2.6 é possível observar a interação entre o sítio básico de Lewis do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação. Tal interação ácida e básica favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (CORDEIRO et al., 2011).

Existem vários tipos de catalisadores heterogêneos, dentre os mais comuns estão: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos e bases orgânicos, hidróxidos duplos lamelares e óxidos estruturados, hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares (SEM WAL et al., 2011).

### 2.3.3.1. Óxido de Cálcio

O óxido de cálcio (CaO) tem muitas aplicações industriais. O uso de CaO como um catalisador heterogêneo já existe há muitos anos. Em 1984, os pesquisadores Peterson e Scarrah informaram sobre a transesterificação do óleo de colza usando CaO como catalizador. Inicialmente foram utilizados um total de 28 sistemas catalíticos heterogêneos contendo os compostos MgO, CaO, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e suas misturas. Entre os sistemas de catalisador examinados, CaO-MgO deu os resultados mais promissores seguido por: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>-NaOCH<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO e ZnO. Os resultados provaram que CaO apresenta um grande potencial catalítico para reação de transesterificação com éster metílico. Desde então, muitos investigadores relatam o uso de CaO como um catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. Ao contrário de muitos outros catalisadores sólidos, CaO poderia ser obtido com muita facilidade (BOEY et al., 2011).

A partir desses vários estudos relatados sobre o uso de CaO como catalisador heterogêneo, foram desenvolvidas diferentes métodos de obtenção de CaO que têm sido utilizados para a produção de biodiesel. Os resultados catalíticos destes sólidos dependem muito do método de preparação, bem como das condições de reação empregadas (CORDEIRO et al., 2011). Por exemplo, na transesterificação do óleo de girassol, o CaO foi ativado termicamente em 700 °C, demonstrando uma conversão de 94%, em parâmetros de reação de 60 °C e razão molar óleo/álcool de 1:13. Curiosamente, o catalisador pode ser reutilizado até oito vezes com um rendimento mínimo de 73% (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011). Nakatani et al. (2009) utilizaram o óxido de cálcio, oriundo da calcinação do carbonato de cálcio a 700 °C, como catalisador para reação de transesterificação via metanol, empregando como matéria prima o óleo de soja. Foram obtidas amostras de alquil éster de ácidos graxos, com pureza da ordem de 99%, utilizando 20% de catalisador e razão molar óleo/álcool de 1:6 por 4 horas a 65 °C.

Em trabalho semelhante, os investigadores experimentaram também CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> na produção de biodiesel de óleo de soja. Com uma reação de 1 hora, o rendimento para a formação de alquil ésteres metílicos foram relatados em 93% utilizando CaO e 12 % com Ca(OH)<sub>2</sub>. Nenhum produto foi obtido utilizando CaCO<sub>3</sub> (BOEY et al., 2011).

Além desses bons resultados, existe uma indicação de que o CaO realiza um desempenho melhor como catalisador quando está atuando em conjunto com MgO. Pesquisadores também descobriram que ao adicionar um pouco de água, o CaO gera mais

ânions metóxido, que formam o catalisador real que conduz a reação. Como tal, o CaO não apenas tolera umidade na matéria-prima, mas também eleva a atividade do catalisador (BOEY et al., 2011).

Com base nesses ótimos resultados na conversão, os catalisadores derivados de óxido de cálcio (CaO) têm atraído grandes interesses, não só por causa da sua alta atividade, mas também pelo baixo custo durante o processo de preparação do catalisador. Além disso, algumas das fontes deste composto são abundantes e renováveis. Em particular, muitas utilizações bem sucedidas de fontes de resíduos, tais como casca de ovo, concha de molusco e ossos, foram notificadas para a produção de biodiesel. Entretanto, apesar da vasta quantidade de trabalhos que foram desenvolvidos na área, ainda existe muitos parâmetros e situações a serem estudados e pesquisados.

### **2.3.3.2. Formação de catalisadores de óxidos mistos utilizando o CaO como precursor**

O CaO tem o potencial como precursor para a formação de vários óxidos mistos, que pode ser sintetizados a partir de vários métodos simples. O método de impregnação úmida é um dos métodos mais fáceis de preparação do catalisador. Durante a síntese do catalisador por impregnação via úmida, os precursores sólidos são misturados juntos num béquer com água destilada ou deionizada e agitados durante várias horas. Depois, a mistura resultante seria guardada por 24 horas para decantar e em seguida seria seca a 110 °C durante 24 h numa estufa. A amostra seca seria calcina em temperatura apropriada. O método de impregnação por via úmida é muito simples e eficaz na síntese do catalisador suportado, uma vez que poderia ser capaz de fabricar vários locais ativos na superfície do catalisador que são favoráveis nos processos de transesterificação (MANSIR et al., 2018).

O SiO<sub>2</sub> é um dos óxidos mais utilizados em conjunto com o CaO (VELJKOVIĆ, et al., 2018). Chen et al. (2015) sintetizou o catalisador CaO-SiO<sub>2</sub> através do método impregnação úmida utilizando a casca de ovo e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> como matéria-prima, em uma temperatura de calcinação de 800 °C sob atmosfera de oxigênio. A conversão obtida na transesterificação foi de 90%.

Samart et al. (2010) produziu a sílica mesoporosa a partir da mistura entre Pluronic P123, HCl e tetraetoxissilano calcinada a 600 °C por um período de 4 horas. A sílica obtida foi misturada com solução de acetato de cálcio, pelo método de impregnação úmida, que em seguida, foi calcinado na temperatura de 800 °C por um período de 3 horas. O rendimento obtido foi de 95,2% em 8 horas de reação de transesterificação.

Moradi et al. (2014) sintetizou catalisadores CaO-SiO<sub>2</sub> pelo método sol-gel, a uma variação de temperatura de calcinação entre 650 e 800 °C. A transesterificação foi realizada com mistura de óleo de milho, metanol para relação molar de óleo 16:1 e 6% de catalisadores, a 60 °C durante 8 h. A conversão obtida na transesterificação foi de 86% para o catalisador calcinado em 650 °C.

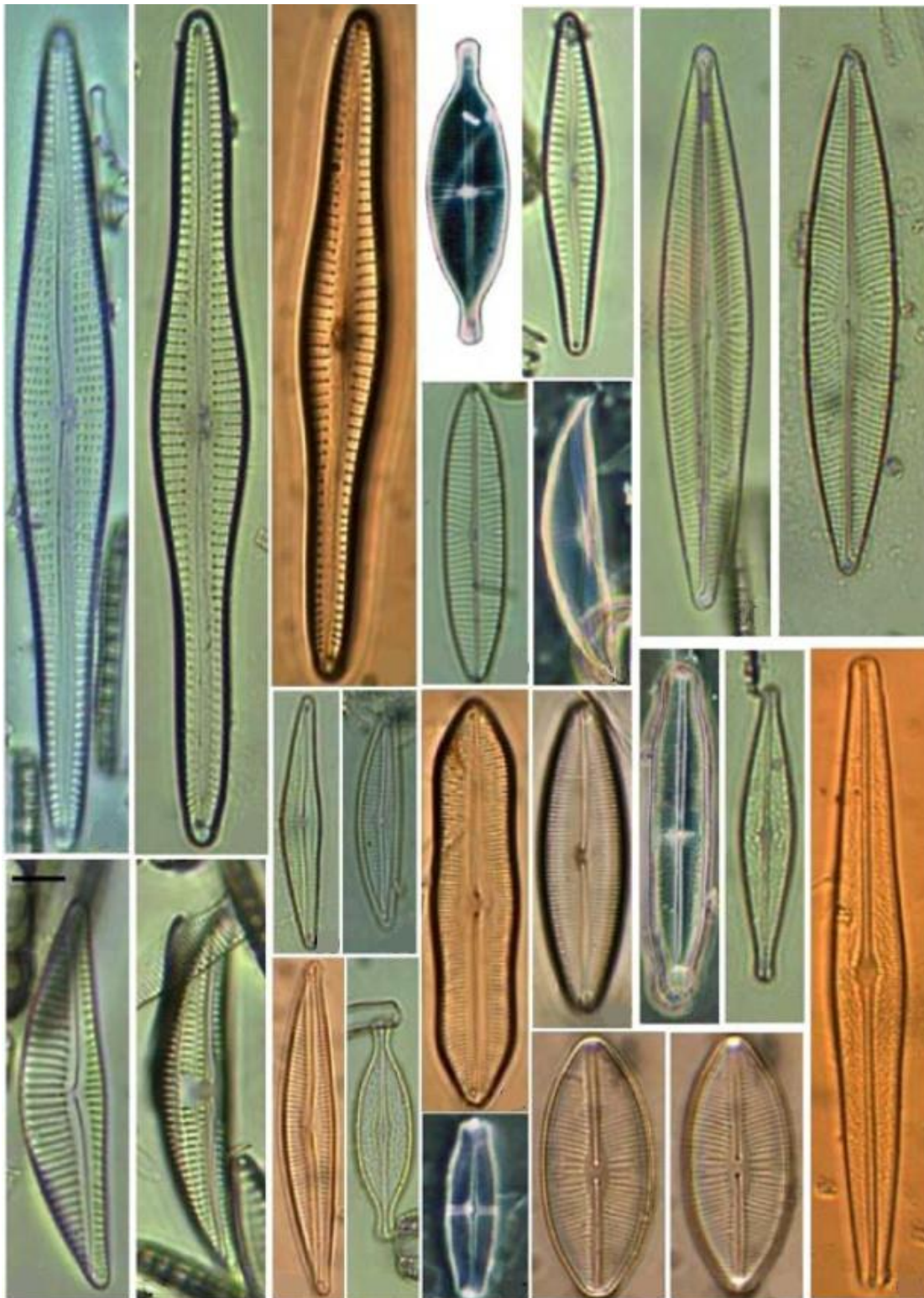
Chen et al. (2015) utilizou casca de arroz, rico em sílica, em conjunto com a casca do ovo calcinado para produção dos catalisadores, que foram obtidas através do método de impregnação úmida. A temperatura de calcinação variou entre 600 °C e 800 °C. O Rendimento do biodiesel foi de 91,5%, nas condições de reação realizada com um tempo de 4 h, na relação molar de metanol para óleo de 9:1, e catalisador de 7% em peso.

### **2.3.3.3. Diatomita**

Um material poroso que apresenta uma grande quantidade de SiO<sub>2</sub> na sua composição química é a diatomita, que é derivado restos de esqueletos de plantas aquáticas unicelulares (algas), denominadas diatomáceas (figura 2.7). A diatomita apresenta várias aplicações, especialmente na indústria de auxiliares de filtro, por sua alta permeabilidade, alta porosidade, baixa condutividade térmica e inércia química. Além da aplicação na filtração, a diatomita também se destacou na remoção de corantes devido à sua grande área superficial específica e alta capacidade de adsorção, especialmente para óleos e microrganismos (ZHENG et al., 2018).

Por causa dessas características e propriedades em conjunto com a sua composição química constituída majoritariamente de SiO<sub>2</sub>. A diatomita pode apresentar um grande potencial para produção de novos catalisadores heterogêneos de óxidos mistos em conjunto com CaO.

Figura 2.7 – Morfologia de diversos tipos de diatomáceas.



Fonte: Siqueiros-Beltrones et al. (2013).

## 2.4. Referências

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível; O biodiesel obrigatório, Disponível em: <url: <http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1346045419437>>; Acesso em: 16, de abril de 2019.

Balanco Energético Nacional. Relatório final. Ministério de Minas e Energia – MME. Empresa de Pesquisa Energética – EPE. 2018.

Basumatary, S.; Transesterification with heterogeneous catalyst in production of biodiesel: A Review. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v.5, n.1, p.1-7 2015.

Boey, P.; Maniam, G.; Hamid, S.; Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15-22. 2011.

Boro, J.; Deka, D.; Thakur, A.; A Review On Solid Oxide Derived From Waste Shells as Catalyst For Biodiesel Production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.6, n.1, p. 904-910, 2012.

BP, Statistical Review of World Energy, ed. 67, 2018. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>>. Acesso em: 16 de Fevereiro de 2019.

Chen, G.; Shan, R.; Li, S.; Shi, J.; A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. **Fuel**, v. 153, p. 48-55, 2015.

Chen, G.Y.; Shan, R.; Shi, J.; Yan, B.; Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 8–13, 2015.

Chouhan, A.; Sarma, A.; Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.9, p.4378-4399. 2011.

Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, P. R. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v.34, p.477-486, 2011.

Cruz, R. S.; Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.

Destro, D.; Faria, A. F.; Destro, T. M.; Faria, R. T.; Gonçalves L. S. A.; Lima, W. F.; Food type soybean cooking time: a review. **Crop Breed. Appl. Biotechnol.** v.13, n.3, p.194-199, 2013.

Galvão, L. P. F. C.; Barbosa, M. B.; Araujo, A. S.; Fernandes Jr. V. J.; Santos, A. G. D.; Luz Jr G. E.; Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, v.35, n.1, p.41-44, 2012.

Geris, R.; Santos, N.; Amaral, B.; Maia I.; Castro, V.; Carvalho, J.; Biodiesel de Soja– Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1369-1373, 2007.

Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Dias J. A.; Dias, S. C. L.; Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Quimca Nova**, v.35, n.1, p.119-123, 2012.

Gioielli, L. A.; Chiu, M. C.; Grimaldi, R.; Lipídios Estruturados Obtidos a Partir da Mistura de Gordura de Frango, sua Estearina e Triacilgliceróis de Cadeia Média. Ii- Pontos de Amolecimento e Fusão. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p.238-243, 2008.

Gonçalves, M.; Nogueira, R.; O Efeito Estufa Pode Ser Reduzido com a Produção e a Utilização do Biodiesel? **Revista Processos Químicos**. v.1, n.2, p. 51-59, 2007.

Kalasinsky, V. F.; Jenkins, H. M.; Johnson, F. B.; Applications of vibrational microspectroscopy to pathology specimens. Revista **Vibrational Spectroscopy**. v.28, I.28 p. 199–207, 2012.

Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; Manual de biodiesel. Volume único, ed. 1. **Editora Blucher**, São Paulo-SP, 2006.

Leite, A. D. A. Economia Brasileira – De Onde Vivemos e Onde Estamos. 3 ed, **Editora CAMPUS**, 2011.

Mansir N.; Siow, H.; Rashid, U.; Saiman, I.; Tan, Y.; Alsultan, A.; Taufiq-Yap, Y.; Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v.82, p.3645–3655, 2018.

Martins, C. R.; Pereira, P. A. P.; Lopes, W. A.; Martin, J. B. A.; Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: A Importância da Química na Atmosfera. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola.** n. 5, 2003.

Meira, M.; Quintella, C. M.; Ferrer, T. M.; Silva, H. R. G.; Alexandre, K. Guimarães, A. K.; Santos, M. A.; Costa Neto, P. R.; Pepe, I. M. Identificação de Adulteração de Biocombustível por Adição de Óleo Residual ao Diesel por Espectrofluorimetria Total 3D e Análise das Componentes Principais. **Química Nova**, v.34, n.4, p.621-624, 2011.

Milazzo, M. F.; Spina, F.; Cavallaro, S.; Bart, J. C. J; Sustainable soybiodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** n.27, p.806–852, 2013.

Moradi, G.; Mohadesi, M.; Hojabri, Z.; Biodiesel production by CaO/SiO<sub>2</sub> catalyst synthesized by the sol–gel process. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.113, n.1, p.169-186, 2014.

Moretto, E.; Fett, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na indústria de Alimentos. Volume único. Ed. 1. **Livraria Varela**. São Paulo-SP. 1998.

Morrison, R. T.; Boyd, R. R.; Química Orgânica. Volume único. **Fundação Calouste Gulbenkian**. Ed. 14<sup>a</sup>. 2005.

Nakatani, N.; Takamori, H.; Takeda, K.; Sakugawa, H.; Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, v.100, i.3, p.1510-1513, 2009.

Nishinar, N.; Fang, Y.; Guo, S.; Phillips, G. O.; Soy proteins: A review on composition, aggregation and Emulsification. **Food Hydrocolloids**, v.39, pg.301-318, 2014.

Nogueira, L. A. H. Biocombustíveis na América Latina Situação atual e Perspectivas. Volume único, Ed.1, **Fundação Memorial da América Latina**, São Paulo-SP, 2007.

Oliveira, C. F.; Coelho S. T.; History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 75, P. 168-179, 2017.

Oliveira, C.; Lazarini, E.; Tarsitano M. A. A.; Pinto, C. C.; Sá, M. E.; Custo e Lucratividade da Produção de Sementes de Soja Enriquecidas com Molibdênio. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 45, n.1, p.82-88, 2015.

Ramos, L. P.; Neto. P. R. C.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**, v.23, No.4, 2000.

Saluja, R. K.; Vineet Kumar, V.; Sham, R.; Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.62, p.866-881, 2016.

Samart C.; Chaiya, C.; Reubroycharoen, P.; Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. **Energy Conversion and Management**. v.51, p.1428–1431, 2010.

Semwal, S.; Arora<sup>b</sup> A. K.; Badoni, R. P.; Tuli D. K.; Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**. v.102, i.3, p.2151-2161, 2011.

Silva, C.; Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiromba com etanol. p.64, 2005, Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química Inorgânica. **UNICAMP**, Campinas-SP. 2005.

Siqueiros-Beltrones, D.; Argumedo-Hernández, U.; Hernández-Almeida, O.; Diagnosis prospectiva sobre la diversidad de diatomeas epilíticas en la laguna Bacalar, Quintana Roo, México. A prospective diagnosis of epilithic diatom diversity in Bacalar Lagoon, Quintana Roo, Mexico. **Revista Mexicana de Biodiversidad**. v.84, n.3, p.865-875, 2013.

Sousa, E. P.; Silva, V. P. R.; Campos, J. H. B. C.; Oliveira S. D. A.; Teoria da Entropia na Análise da Precipitação no Estado da Paraíba. **Revista Brasileira de Geografia Física**. v.5, n.2, p.386-399, 2012.

Souza-Soares, L. A.; SIEWERDT, F.; Aves e Ovos Pelotas: Ed. Da Universidade UFPEL, Pelotas-RS. 2005.

Toletino, M.; Rocha-Filho, R.; A Química no Efeito Estufa. **Química Nova na Escola**, n.8, 1998.

Veljković, V.; Biberdžić, M. O.; Ivana B.Banković-Ilić, I. B.; Ivica G.Djalović I. G.; Marija B.Tasić, M. B.; Zvonko B.Nježić, Z. B.; Stamenković, O S.; Biodiesel production from corn oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.91, p.531-548, 2018.

World Energy Council.; World Energy Insight 2011, Official Publication of the World Energy Council. First, 2011.

Zheng, R.; Ren, Z.; Gao, H., Zhang, A.; Bian, Z.; Effects of calcination on silica phase transition in diatomite. **Journal of Alloys and Compounds** v.757, p.364-371, 2018.

---

---

## **CAPÍTULO 3**

Avaliação de catalisadores heterogêneos derivados da casca do ovo branco e marrom para síntese de biodiesel de soja.

---

---

## **AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DA CASCA DO OVO BRANCO E MARROM PARA SÍNTESE DE BIODIESEL DE SOJA**

### **3.1. Introdução**

Nos últimos anos, a poluição ambiental e a escassez de combustíveis fósseis foram amplamente divulgadas, fazendo com que a pesquisa sobre combustíveis alternativos recebesse muita atenção (QU; WANG; ZHANG, 2016). O biodiesel é um desses combustíveis alternativos que, devido à sua similaridade física e química com o diesel, pode substituí-lo em motores do ciclo diesel (WINDEN et al., 2015). Pode ser definido como ésteres alquílicos combustíveis de ácidos graxos simples, geralmente metil ou etil (KOK & TOPA, 2015). Este biocombustível é geralmente obtido pela reação de transesterificação de óleo vegetal ou animal, usando um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático (ESCORSIM et al., 2015; ATADASHI et al., 2015). O Brasil tem se destacado no cenário mundial como potencial produtor de biodiesel, devido a sua diversidade de sementes oleaginosas (SILVA et al., 2015). Uma das principais oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel é a soja, que cobre cerca de 50% do biodiesel produzido no mundo (PARK et al., 2016).

A Catálise homogênea, com NaOH e HCl, é amplamente utilizada para a produção de biodiesel devido a sua alta atividade reativa. No entanto, eles causam uma série de problemas, como a dificuldade em separar o biodiesel e a fase alcoólica, necessita de lavagem e geram efluentes (SANDESH, 2016). Para superar esses problemas, catalisadores heterogêneos têm sido desenvolvidos, pois têm uma fácil separação do biodiesel após o final da reação, além de gerar biodiesel e glicerina com maior grau de pureza (DEGIRMENBASI et al., 2015).

Foram desenvolvidos catalisadores heterogêneos como óxidos, zeólitos, óxidos e sais inorgânicos de metais alcalino-terrosos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas de troca iônica, ácidos orgânicos, bases e materiais lamelares, óxidos estruturados originados da calcinação controlada (CORDEIRO et al., 2011). Entre eles, o óxido de cálcio (CaO) se destaca devido à sua alta basicidade, baixa solubilidade e facilidade de manuseio (SHENG et al., 2014). Estudos têm sido desenvolvidos sobre a obtenção de CaO através da calcinação do  $\text{CaCO}_3$  presente em cascas de ovos (85-95%) para aplicação na reação de transesterificação (YIN et al., 2016; TAN et al., 2015; JAZIE et al., 2013).

Apesar do grande número de artigos referentes a catalisadores heterogêneos derivados da casca de ovo de galinha, não foram encontrados trabalhos na literatura que estudassem as diferenças nas propriedades e características dos catalisadores calcinados das cascas de ovos brancas e marrons, tratando assim, a capacidade catalítica da casca de ovo de galinha calcinado de forma genérica, sem distinção entre as cascas brancas e marrons.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi analisar e comparar as propriedades e características dos catalisadores heterogêneos derivados da casca do ovo branco e marrom, obtidos em diferentes condições de calcinação, para produção de biodiesel de soja.

## **3.2. Materiais e métodos**

### **3.2.1. Matéria Prima**

Para reação de transesterificação foi usado o óleo de soja, álcool metílico P.A. da marca Neon, lote: 17068. Foi utilizado como catalisador heterogêneo o óxido de cálcio, derivado das cascas dos ovos marrons e brancas obtidas na Granja Santa Clara localizada na cidade de Cuité-PB Brasil. Também foi utilizado óxido de cálcio derivado do carbonato de cálcio P.A. da Marca Vetec®.

### **3.2.2. Obtenção dos Catalisadores Heterogêneos**

As cascas dos ovos brancos e marrons foram colocadas separadamente, em um recipiente com água destilada durante 4 horas, para auxiliar na remoção de impurezas impregnadas. Em seguida, as cascas foram lavadas em água corrente com auxílio de uma esponja, e novamente com água destilada, para remover qualquer resíduo que não constituísse a casca do ovo. Depois, as cascas foram colocadas em uma estufa a 70 °C por um período de 6 horas. Depois de secas, as cascas foram trituradas e maceradas, para facilitar a calcinação.

Para obtenção das diferentes amostras de óxido de cálcio empregadas como catalisadores heterogêneos, as amostras de casca de ovo foram calcinadas em diferentes condições de temperaturas (800 °C, 900 °C e 1000 °C) e tempo (80, 120 e 160 minutos) sobre uma taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ . Totalizando 27 amostras de CaO, resultado de todas as combinações possíveis entre as temperaturas e tempo de calcinação (tabela 3.1). Para facilitar a identificação das amostras foi criada uma nomenclatura dividida em três partes, sendo a primeira letras indicando o tipo de material calcinado, casca de ovo branco (CB), casca de

ovo marrom (CM), CaCO<sub>3</sub> industrial (CI). Seguido da indicação da temperatura de calcinação, 800 °C (8), 900 °C (9) e 1000 °C (10), e por fim a indicação do tempo de calcinação, 80 minutos (P8), 120 minutos (P12) e 160 minutos (P16).

Tabela 3.1 – Catalisadores produzidos em diferentes condições de calcinação e matéria-prima.

Temperatura	Casca de ovo marrom			Casca de ovo branca			CaCO <sub>3</sub> Comercial		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	800°C	1000°C	800°C	800°C	1000°C
80 min.	CM8P8	CM9P8	CM10P8	CB8P8	CB9P8	CB10P8	CI8P8	CI9P8	CI10P8
120 min.	CM8P12	CM9P12	CM10P12	CB8P12	CB9P12	CB10P12	CI8P12	CI9P12	CI10P12
160 min.	CM8P16	CM9P16	CM10P16	CB8P16	CB9P16	CB10P16	CI8P16	CI9P16	CI10P16

Fonte: O autor.

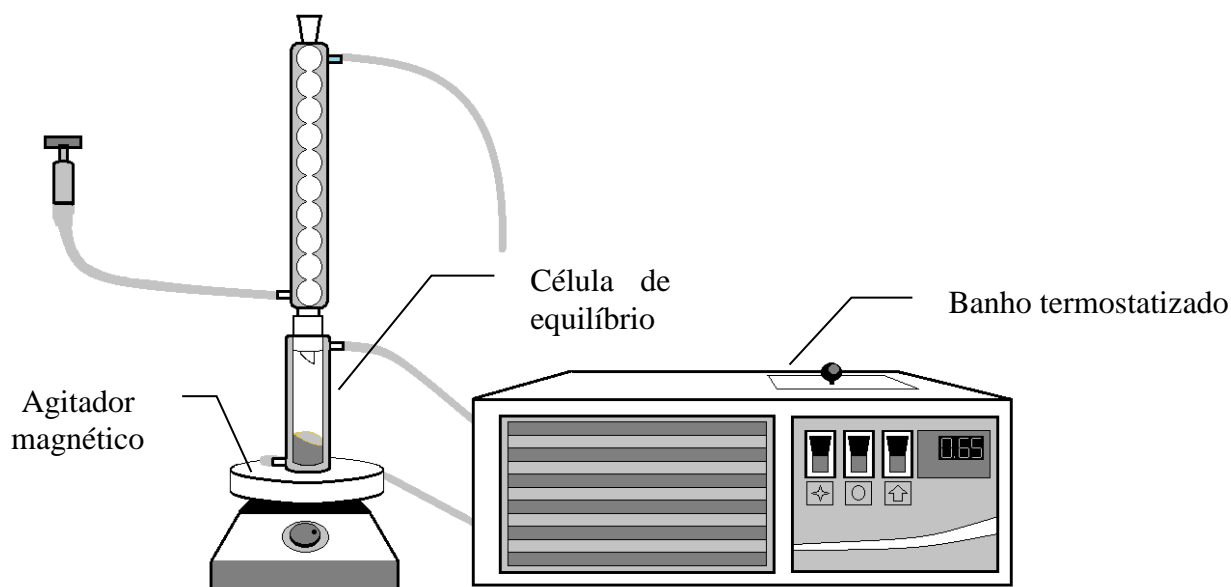
Depois da calcinação concluída, os catalisadores foram retirados da mufla e colocados para resfriar em um dessecador para não absorver umidade e CO<sub>2</sub> da atmosfera.

### 3.2.3. Síntese do biodiesel

A Síntese do biodiesel foi realizada através da rota metílica na razão molar 1:12, óleo/metanol e 6% de catalisador heterogêneo (CaO). Para iniciar a síntese, primeiramente foi colocado 1,2 gramas de CaO e 12,2 mL de metanol na célula de equilíbrio do reator (figura 3.1). Em seguida foram submetidos à agitação sob rotação de 300 rpm, por um período de 20 minutos, em temperatura ambiente.

Posteriormente, adicionou-se 22,2 mL de óleo de soja na mistura, ajustando a agitação para 600 rpm e o banho termostatizado em 65 °C. O sistema foi submetido a uma condensação com refluxo para garantir que não ocorresse evaporação do álcool durante o processo. A reação foi controlada por um período de 3 horas.

Figura 3.1 - Reator utilizado para reação de transesterificação.



Fonte: O autor.

Depois da reação concluída, a mistura foi colocada em tubos de ensaio e submetidas à centrifugação, sob uma rotação de 1500 rpm, durante 20 minutos, para separar o catalisador, da parte líquida (glicerina e biodiesel formado). O Processo foi concluído no funil de decantação por um período de 24 horas, sendo o biodiesel a fase sobrenadante e a glicerina a fase decantada.

Após a separação das fases glicerina e biodiesel, esta última ainda passou por uma filtração a vácuo em filtro quantitativo para garantir que nenhum resíduo de catalisador interferisse nas análises do biodiesel.

#### 3.2.4. Caracterizações

A composição básica dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) usando um aparelho Shimadzu, modelo EDX-700. O equipamento foi primeiramente calibrado com o alumínio, depois com aço composto de ferro, cromo e níquel, para confirmar a calibração. Os resultados energéticos dos metais apresentados no aço estavam de acordo com os valores apresentados na tabela periódica. Análises de FRX foram realizadas usando 300 mg de amostras CM8P12, CB8P12 e CI8P12.

A análise granulométrica foi realizada em peneira modelo 920, da marca Cilas, sem o uso de dispersantes. A área superficial dos catalisadores foi medida por adsorção de  $N_2$

realizada pelo equipamento da marca Micromeritics, à temperatura do banho de análise de  $-194,30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em um intervalo de equilíbrio de 30 segundos. O tratamento térmico ocorreu em um estágio de aquecimento sob uma rampa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , até  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período de 480 min.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um aparelho eco D8 ADVANCE da Bruker. Foi empregado um ânodo de cobre, escolhendo o comprimento de onda correspondente ao cobre ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) por meio de um monocromador de grafite, fenda (slit) de 1,00 mm, filtro do detector de níquel. As medições foram concluídas no intervalo  $2\theta$  de  $10^{\circ}$  a  $90^{\circ}$  com uma taxa de varredura de  $0,2\text{ }^{\circ}/\text{s}$ .

As imagens de MEV foram realizadas pelo aparelho da Marca Hitachi, Modelo Tabletop Microscope TM-3000, Accelerating voltage: 5kV e 15kV, Detector: High-sensitivity semiconductor backscattered electron detector. Utilizando um zoom de 2000 e 4000 mil vezes por cada amostra.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biodiesel e óleo de soja foram obtidos utilizando Espectrofotômetro marca BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70, suporte de amostra: ATR de mono reflexão com cristal de ZnSe na faixa de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de scans 16. Foi colocado  $0,2\text{ mL}$  de amostra na cubeta do porta-amostra.

A determinação e conversão dos ésteres foram realizadas num cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, coluna Durabond DB-23 ( $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$ ). A temperatura do injetor e do detector era de  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a temperatura da coluna era de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gradiente de eluição foi de  $90$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ );  $150\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ); E  $200\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) num tempo de  $0,65\text{ h}$ . O gás transportador era hélio. A quantificação foi obtida por curvas de calibração com padrões de ésteres metílicos (adaptado ABNT NBR 15764).

As análises termogravimétricas das amostras de biodiesel e óleo de soja foram realizadas utilizando o analisador térmico DTG-60 da marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de ambiente até  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , cadinho de alumina. As análises foram realizadas utilizando em média  $5\text{ mg}$  de cada amostra. Também foram realizadas as análises termogravimétricas da casca do ovo branca, casca do ovo marrom e  $\text{CaCO}_3$  comercial, sob a taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A quantificação foi obtida por curvas de calibração com padrões de ésteres metílicos (adaptado ABNT NBR 15764).

As análises termogravimétricas das amostras de biodiesel e óleo de soja foram realizadas com o analisador térmico DTG-60 marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura ambiente até 550 °C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min, cadinho de alumina. As análises foram realizadas com uma média de 5 mg da amostra. Análises termogravimétricas da casca de ovo branca, casca de ovo marrom e CaCO<sub>3</sub> comercial foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, na faixa de temperatura de 100 °C a 900 °C. A concentração de CaCO<sub>3</sub> na amostra analisada em termogravimetria, C<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>, pode ser determinada pela perda de massa, Δm, do CO<sub>2</sub> medido no último evento de decomposição térmica e a relação entre as massas moleculares do carbonato de cálcio, MM<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> e dióxido de carbono, MM<sub>CO<sub>2</sub></sub>, através da equação (3.1):

$$C_{CaCO_3} = \Delta m \frac{MM_{CaCO_3}}{MM_{CO_2}} \quad (3.1)$$

Apenas as análises termogravimétricas (TG e DTA) foram realizadas como todas as 27 amostras de biodiesel caracterizadas pelos diferentes tipos de catalisadores. Para os restantes das análises foram selecionados as amostras CM8P12, CI8P12 e CB8P12, por apresentarem as mesmas características na calcinação (tempo e temperatura). A amostra CB8P16, por apresentar a maior conversão entre os biodieseis catalisados por um material obtido através da casca de ovo, CI10P12, por ter uma maior conversão entre todas as amostras de biodiesel, e CM8P8 por ter como característica um biodiesel catalisado pelo sólido obtido em menor tempo calcinação.

### 3.3. Resultados e discussões

#### 3.3.1. Análises dos Catalisadores

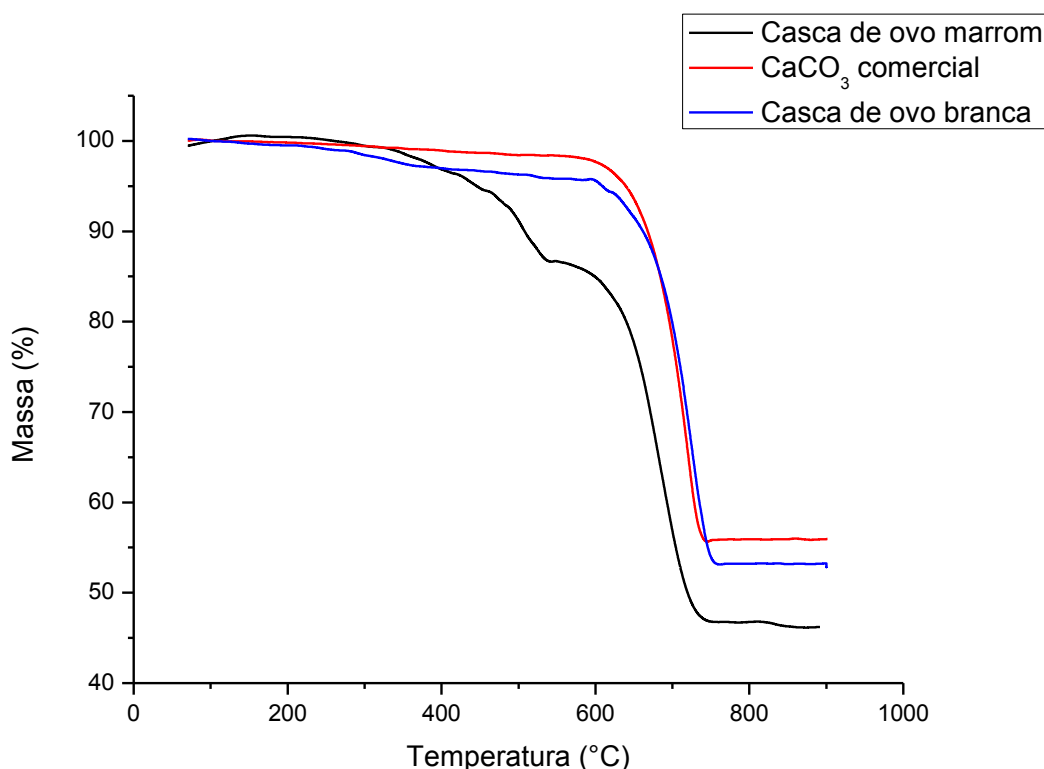
##### 3.3.1.1. Termogravimetria

As curvas de análise térmica TGA (figura 3.2) indicam a estabilidade térmica das três matérias-primas utilizadas na calcinação. O carbonato de cálcio comercial (CaCO<sub>3</sub>) foi a única matéria-prima que apresentou apenas um evento de decomposição térmica de forma definida, entre as faixas de temperatura 552-738 °C, com perda de massa Δm = 43,68%,

devido à liberação de dióxido de carbono. Assim, de acordo com a equação (3.1), a quantidade de carbonato de cálcio presente na amostra é de 99,32%.

As curvas TGA das cascas de ovos brancas e marrons apresentaram dois eventos de decomposição térmica. Quanto à casca do ovo branco, as faixas de temperatura são 233-534 °C com  $\Delta m_1 = 3,83\%$  devido à decomposição de materiais orgânicos (PEREIRA et al., 2009) e 534-757 °C com  $\Delta m_2 = 43,20\%$  correspondente à liberação de dióxido de carbono, resultando em 98,23% de carbonato de cálcio conforme o resultado da equação (1). No caso da casca de ovo marrom, o primeiro evento de decomposição térmica é 221-540 °C com  $\Delta m_1 = 16,29\%$ , mostrando um conteúdo mais significativo de material orgânico, como protoporfirina, um composto responsável pela pigmentação marrom da casca do ovo (PLASCENCIA et al., 2016). No intervalo 534-757 °C com  $\Delta m_2 = 39,81\%$ , a presença de carbonato de cálcio na amostra foi de 90,53%, quantidade menor comparada com as outras matérias-primas analisadas.

Figura 3.2 - Curva termogravimétrica derivada da decomposição: Casca de ovo marrom, casca de ovo branca e  $\text{CaCO}_3$  Comercial.



Fonte: O autor.

Com base nos resultados apresentados na figura 3.2, pode-se afirmar que a temperatura de 800 ° C pode ser utilizada como uma temperatura mais baixa a ser estudada no processo de obtenção dos catalisadores, uma vez que garante a produção dos óxidos.

### 3.3.1.2. Fluorescência de raio X (FRX)

Os resultados dos espectros de fluorescência de raios X são mostrados na Tabela 3.2, onde o óxido de cálcio tem um grau de pureza de 99,9%, quando obtido a partir da calcinação de carbonato de cálcio. O ovo branco apresentou 99,57% de óxido de cálcio, com presença de 0,2% de óxido de estrôncio e magnésio, provavelmente devido à semelhança química com o cálcio. No caso da casca marrom, o teor de CaO determinado atinge 97,15%, contendo um teor muito mais significativo de óxido de estrôncio, 1,23%, além de conter óxido de magnésio (MgO), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>). Resultado semelhante foi apresentado por Boronat et al. (2015), no qual obtiveram 97,68% de CaO na composição total, tendo o óxido de magnésio como composição secundária. Resultados semelhantes também foram obtidos por Kamkum et al. (2015), que obtiveram uma composição química de CaO ligeiramente inferior, 96,2% e 1,16% de composição de MgO.

Tabela 3.2 - Dados da composição química dos óxidos formados através da calcinação da casca do ovo branca, casca do ovo marrom e CaCO<sub>3</sub> Comercial.

Óxidos	Casca de ovo marrom	Casca de ovo branco	CaCO <sub>3</sub> Comercial
CaO	97,148 %	99,573 %	99,901 %
SO <sub>3</sub>	0,194 %	-	0,099 %
MgO	1,248 %	0,236 %	-
SrO	1,227 %	0,191 %	-
SiO <sub>2</sub>	0,183 %	-	-

Fonte: O autor.

### 3.3.1.3. Granulometria e BET

De acordo com a tabela 3.3, podemos afirmar que há uma tendência de aumento no tamanho médio de grão do catalisador com o aumento da temperatura e do tempo de calcinação. A amostra CB8P12 foi produzida com o tempo de calcinação 40 minutos menor que a amostra CB8P16. Por outro lado, na produção da amostra CI8P12, a calcinação ocorreu

em mesmo tempo que a amostra CI10P12 (120 minutos), mas com uma temperatura de 200 °C menor. Este aumento no tamanho médio das partículas, em relação ao aumento do tempo e da temperatura na calcinação, ocorre especificamente entre a faixa de 40 a 95 µm de diâmetro. A amostra CB8P12 apresentou 5,60% de nanopartículas dentro dessa faixa de diâmetro, enquanto CB8P16 apresentou 22,79%, percentual aproximadamente quatro vezes maior. A amostra CI8P12 não possui partículas dentro dessa faixa de diâmetro, enquanto a CI8P12 tem 15,31%. As amostras CM8P8 e CM8P12 apresentaram 8,23% e 18,21%, respectivamente. Esse resultado era esperado porque, segundo a literatura, a granulometria é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação (GOUVÊA et al., 2017).

Tabela 3.3 - Granulometria média e área superficial BET dos catalisadores obtidos.

Amostra	Granulometria média (µm)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho médio dos poros (nm)
CB8P12	17,03	21,9148	0,062222	11,38
CB8P16	21,03	30,7005	0,078665	10,24
CM8P8	13,55	4,4996	0,021679	19,28
CM8P12	21,24	14,3713	0,046430	12,79
CI8P12	9,13	23,9475	0,079177	13,26
CI10P12	17,84	52,7150	0,108801	8,361

Fonte: O autor.

A área superficial das amostras de CaO foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). A tabela 3.3 mostra uma variação significativa entre os resultados da área de superfície, principalmente entre as amostras CM8P8 e CI10P12, que apresentaram o valor de área superficial de 4,4996 m<sup>2</sup>/g e 52,7150 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Quanto maior a área de superfície de um sólido catalítico, maior a dispersão dos sítios ativos, promovendo uma transesterificação mais eficiente (SUDSAKORN et al., 2017). Portanto, de acordo com o resultado da área de superfície BET, o catalisador CI10P12 apresenta maior potencial catalítico em relação às demais amostras. Para as amostras obtidas da casca do ovo, o catalisador CB8P16 apresentou o melhor resultado.

Boro et al. (2014) obteve CaO a partir da calcinação da casca do ovo a 800 °C durante um período de 2 horas, a área superficial do catalisador foi de 6,88 cm<sup>3</sup>/g. Este resultado foi menor que os catalisadores CB8P12, CM8P12 e CI8P12 obtidos pela mesma metodologia de calcinação (temperatura e tempo). Isto mostra que mesmo calcinando

materiais de composições químicas semelhantes e utilizando as mesmas condições de calcinação, os catalisadores produzidos podem apresentar características diferentes.

O resultado dos valores de volume do poro é proporcional ao resultado obtido na área da superfície, isto é, quanto maior o volume do poro maior é a área da superfície. A única exceção é entre os catalisadores CB8P16 e CI8P12, uma vez que o CB8P16 tem uma área de superfície maior do que o CI8P12, no entanto, ele tem um volume de poro ligeiramente menor. Isso pode ser justificado pelo resultado da granulometria, embora a amostra CI8P12 tenha poros muito grandes, o tamanho médio das partículas é quase três vezes menor, resultando em uma área superficial menor, mesmo com um volume de poros um pouco maior.

O tamanho médio dos poros dos catalisadores variou de 8,361 a 19,28 nm. Os diâmetros médios dos poros do catalisador que estão entre 2 e 50 nm representam o material mesoporoso. Assim, os materiais mesoporosos são adequados para alta atividade catalítica, maior adsorção e armazenamento de energia (PANDIT & FULEKAR, 2017). Além disso, ajuda a melhorar a difusão de reagentes pesados e moléculas de produto através dos poros do catalisador, fornecendo locais mais ativos na superfície do catalisador para obter uma alta conversão da reação (CHUELUECHA et al., 2017).

Portanto, pode-se afirmar que, devido ao aumento da temperatura e do tempo de calcinação, ocorre um processo de aglomeração, que aumenta o tamanho médio das partículas e diminui o tamanho médio dos poros. No entanto, mesmo com a diminuição do tamanho médio do poro na influência da temperatura, o volume de poros não diminui, indicando que há a formação de novos poros no processo de calcinação.

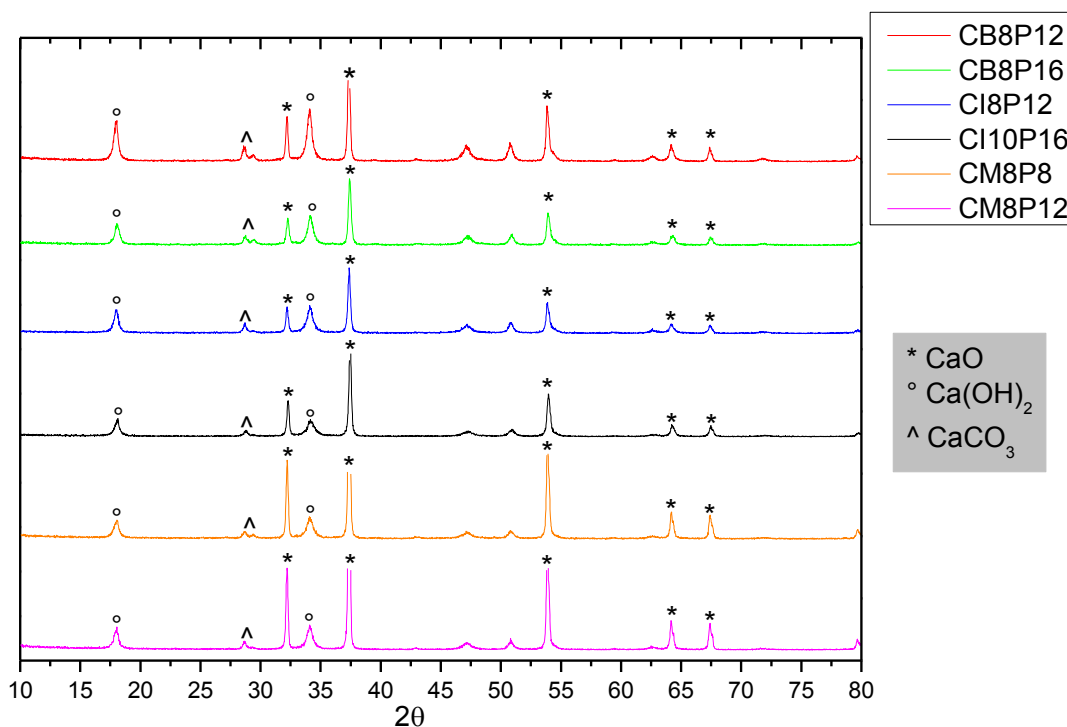
#### **3.3.1.4. Difração de Raio X**

As análises de difração de raios X (Figura 3.3) mostraram que os padrões das seis amostras de catalisadores analisadas apresentaram pouca variação entre suas estruturas cristalinas. Apesar da pouca variação, os resultados das amostras calcinadas de casca de ovo branca, apresentaram maiores semelhanças com  $\text{CaCO}_3$  calcinado do que as amostras derivadas de casca de ovo marrom.

Os padrões de DRX mostram picos de difração a  $32,19^\circ$ ,  $37,35^\circ$ ,  $53,84^\circ$ ,  $67,34^\circ$ ,  $67,55^\circ$  e  $80,88^\circ$  corresponde ao óxido de cálcio de fase cúbica (JCPDS: 4-777) com o grupo espacial Fm-3 m. a calcinação foi bem sucedida para a formação de CaO. Também dois picos menos intensos a  $17,93^\circ$  e  $34,12^\circ$  correspondem ao hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) da fase hexagonal (JCPDS: 01-086-0174), atribuído à absorção de umidade do ar, e à difração picos a

29,39 ° que caracterizam o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) pertencem à fase romboédrica (JCPDS nº 01-086-0174), e podem ser atribuídos à carbonatação através da absorção do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera ou da calcinação incompleta (NAGABHUSHANA et al., 2017).

Figura 3.3 - Análise de DRX das amostras: CB8P12, CB8P16, CI8P12, CI10P12, CM8P8 e CM8P12.



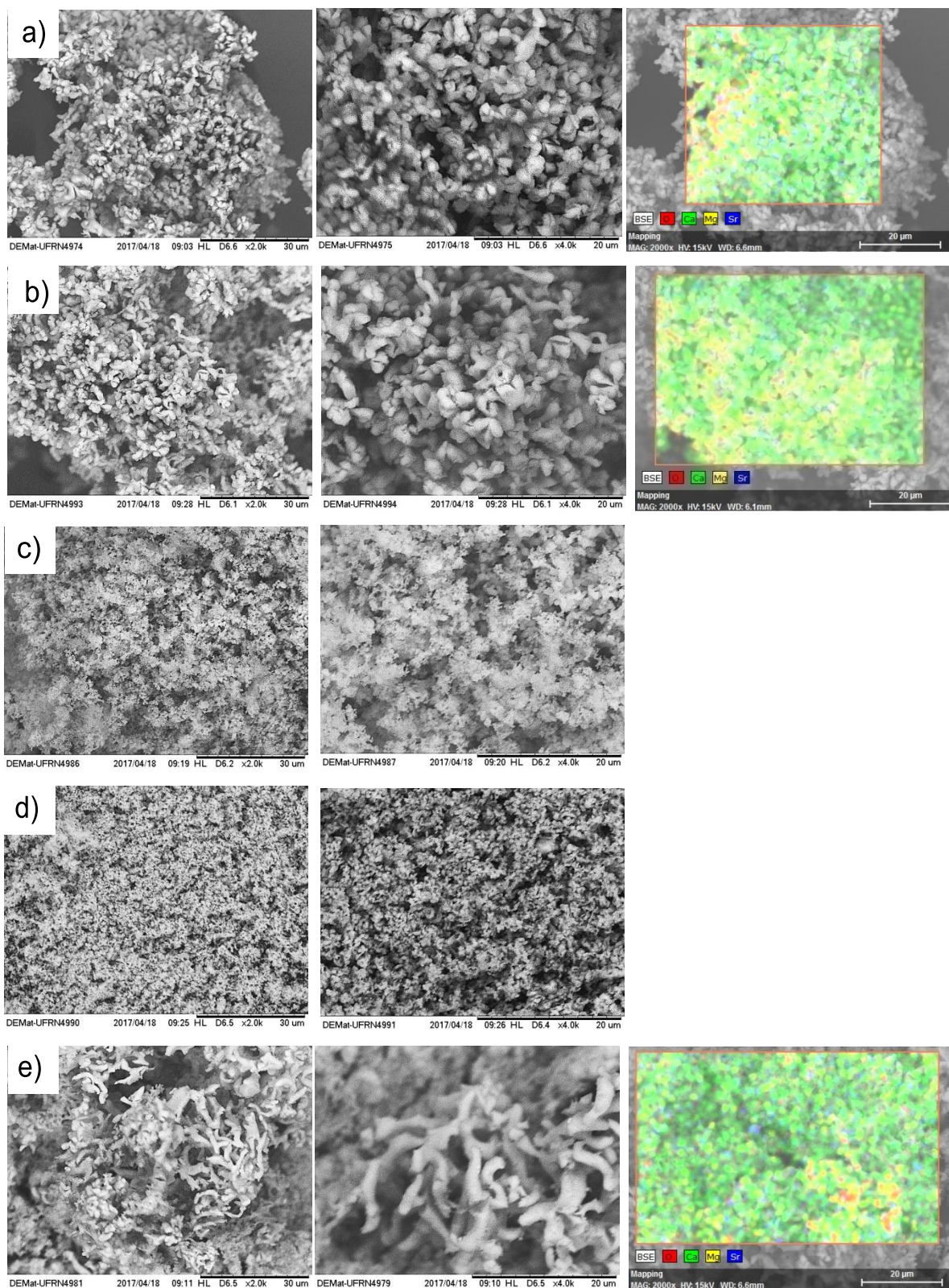
Fonte: O autor.

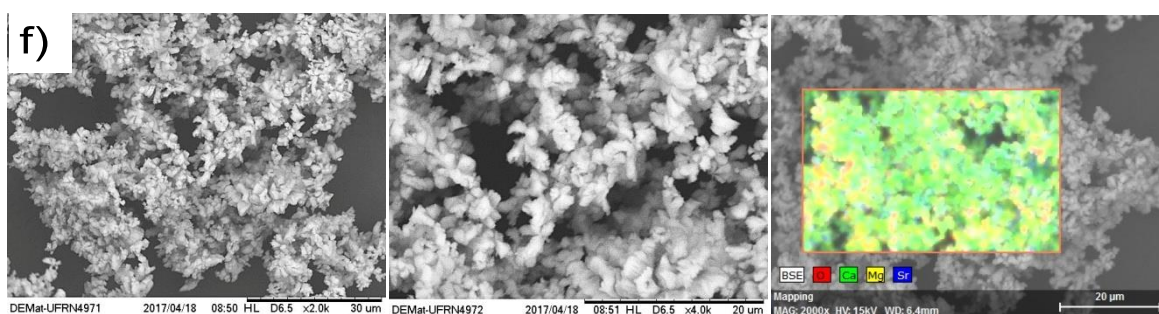
### 3.3.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura

Como mostrado na figura 3.4, as amostras CB8P12, CB8P16 e CM8P12, apresentaram um agregado de nanopartículas em tamanho e forma que não era uniforme e regular. Sendo a forma oval esferoide predominante. Também foi possível observar resultados semelhantes na granulometria média dessas amostras (tabela 3.3). Na amostra CM8P8 (além dos agregados de nanopartículas analisados nas demais amostras derivadas da calcinação da casca do ovo) foi encontrada uma estrutura física como os corais. No entanto, as duas amostras de CaO obtidas através de carbonato de cálcio industrial devem ter uma forma bastante irregular, como cristais pontudos. Justificando um volume de poros maior que as amostras obtidas pela calcinação da casca, bem como pela alta área superficial em

comparação aos baixos valores obtidos na granulometria e observados no MEV. Os elementos CaO, Mg e Sr foram encontrados na análise de fluorescência de raios X (Tabela 3.2).

Figura 3.4 - Imagens dos catalisadores heterogêneos: a) CB8P12, b) CB8P16, c) CI8P12, d) CI10P12, e) CM8P8 e f) CM8P12.





Fonte: O autor.

### 3.3.2. Análises do biodiesel

#### 3.3.2.1. Cromatografia Gasosa

Os resultados da cromatografia gasosa (Tabela 3.4) indicam que o óleo de soja utilizado na reação de transesterificação possui os seguintes ácidos graxos: oleico, linoleico, linolênico, palmítico e esteárico. Dado que os ácidos graxos insaturados (oleico, linoleico e linolênico) são predominantes na composição do óleo de soja. Esses tipos de ácidos graxos são bastante suscetíveis à oxidação, uma vez que a insaturação atua como um ponto de entrada para a ação do oxigênio (FARIAS et al., 2016). O ácido linoleico é o mais abundante dos cinco diferentes tipos de ácidos graxos presentes na composição do biodiesel de soja, variando de 47,39% a 39,54%, dependendo da conversão do óleo em biodiesel. Esse resultado é semelhante ao relatado na literatura (MILAZZO et al., 2013), onde o ácido linoleico é o composto majoritário com 55%, seguido por oleico com 18% e Palmítico com 10%.

Tabela 3.4 - Composição dos ácidos graxos presentes no biodiesel de óleo de soja.

Ester	CB8P12 (%)	CB8P16 (%)	CM8P16 (%)	CI8P12 (%)	CI10P12 (%)
C18:1	23,92	24,53	23,91	21,73	27,00
C18:2	43,77	47,39	46,04	42,22	39,54
C18:3	3,66	3,90	3,59	3,09	2,17
C16:0	16,14	16,90	16,31	13,44	24,17
C18:0	3,18	3,08	3,06	2,85	4,06
Total	90,67	95,80	92,91	83,33	96,94

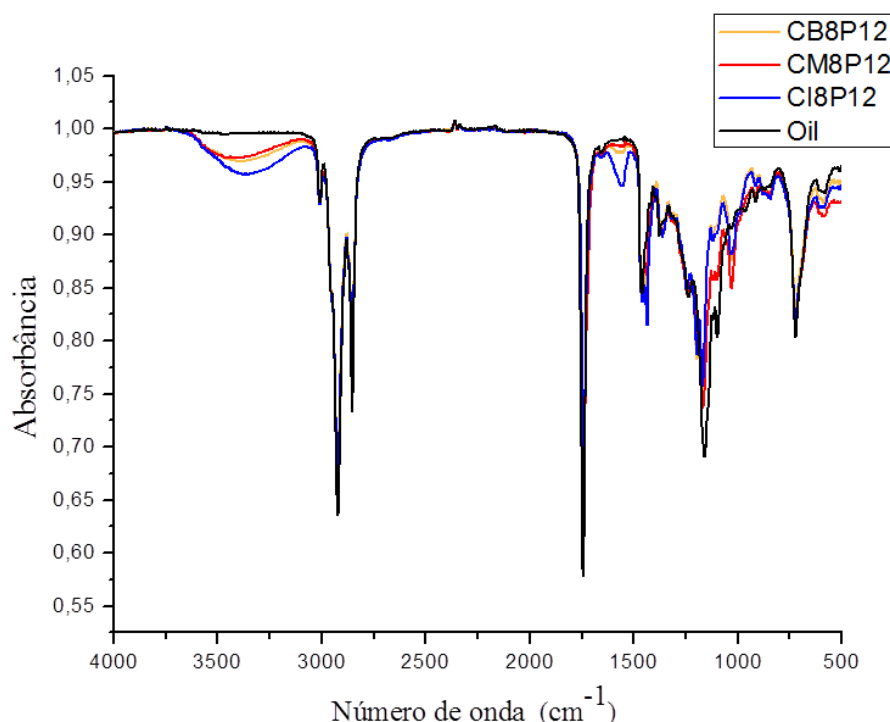
Fonte: O autor.

Os resultados da análise cromatográfica mostraram que os catalisadores estudados alcançaram conversões próximas às especificações brasileiras do regulamento técnico da ANP 3/2014 (ANP, 2017) e EN 14103 (EN, 2003) que o biodiesel deve apresentar uma conversão superior a 96,5%, indicando que eles são promissores para a produção em escala industrial. A análise cromatográfica do biodiesel CM8P8 não foi realizada, pois apresentou baixas características visuais de conversão, e o resultado foi confirmado na TGA.

### 3.3.2.2. Espectro de absorção na região do Infravermelho (IR).

Os espectrofotômetros de infravermelho das amostras de óleo de soja e três amostras de biodiesel sintetizadas pelos diferentes catalisadores nas condições de calcinação similares: temperatura de 800 °C e tempo de 120 minutos são mostrados na figura 3.5.

Figura 3.5 – Espectro de infravermelho das amostras CB8P12, CM8P12, CI8P12 e óleo de soja.



Fonte: O autor.

Os espectros de IV das amostras de biodiesel e óleo de soja são semelhantes, pois apresentam os mesmos fragmentos de estrutura molecular.

A ligação a 3300  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à deformação axial OH da hidroxila, essa banda refere-se à concentração de água na amostra (RAHMAN et al., 2016). Assim, conforme a

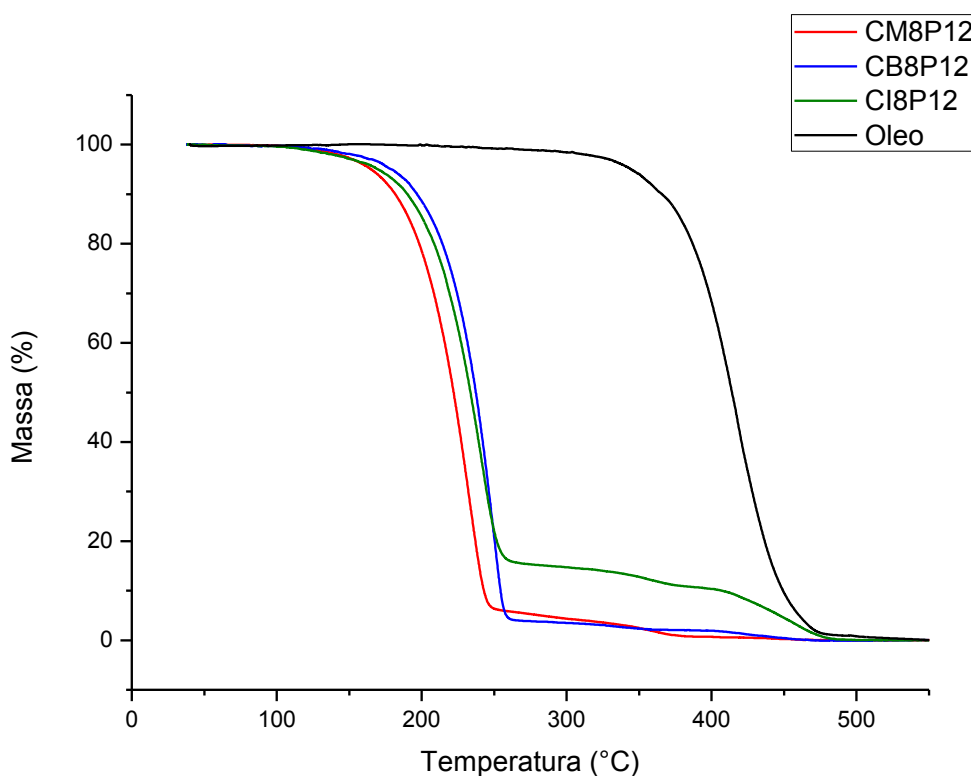
figura 3.5, é possível afirmar que, ao contrário das três amostras de biodiesel caracterizadas, a amostra de óleo de soja não tinha teor de água. Este resultado é esperado, dado que o biodiesel é mais higroscópico do que o óleo vegetal. Observa-se também que na faixa de cis cispleso C=C a  $1575\text{ cm}^{-1}$ , para o biodiesel obtido pelo óxido de cálcio derivado do carbonato puro aparece discretamente, indicando uma insaturação.

### 3.3.2.3. Termogravimetria do biodiesel e óleo de soja.

As técnicas termogravimétricas (TG) são utilizadas para analisar a estabilidade térmica de óleos vegetais e seus ésteres metílicos, medindo a variação de massa em função da temperatura (OUANJI et al., 2016).

A termogravimetria também fornece informações relevantes para a conversão do óleo em biodiesel, uma vez que os triglicerídeos apresentam maior estabilidade térmica, ou seja, se decompõe em temperaturas superiores às do éster alquílico de ácidos graxos (SADROLHOSSEINI et al., 2011).

Figura 3.6 – Curva termogravimétrica derivada da decomposição do óleo de soja.



Fonte: O autor.

As curvas de análise térmica (TG) de óleo de soja e biodiesel obtidos por reações heterogêneas com os catalisadores CB8P12, CM8P12 e CI8P12 são mostradas na figura 3.6. A TG do óleo de soja apresenta um processo de decomposição térmica com apenas um evento, na faixa de temperatura de 290-480 °C, com perda de massa de 98,66%. No caso da decomposição térmica do biodiesel obtido pelos catalisadores, CM8P12, CM8P12 e CI8P12, a decomposição ocorre em dois eventos, de 120 a 260 °C e de 260 a 500 °C. Assim, indicando que nessas amostras há biodiesel no primeiro evento de decomposição térmica e no segundo evento óleo não reagido.

Pelas curvas termogravimétricas das amostras de biodiesel é possível calcular o teor de biodiesel na amostra, a partir do primeiro evento de decomposição térmica, resultando na conversão do óleo em biodiesel. Neste caso, seriam 96%, 94% e 85% para os catalisadores CB8P12, CM8P12 e CI8P12, respectivamente.

Análises TG de todas as amostras de biodiesel são apresentadas nas Tabelas 3.5, 3.6 e 3.7.

Tabela 3.5 – Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da casca marrom de ovo.

Amostra	1º evento			2º a 3º evento	
	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C	Perda de massa (%)	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C
CM8P8	124,14	278,38	58,10	249,32	486,68
CM9P8	123,92	263,21	44,20	263,21	504,10
CM10P8	117,11	251,59	33,34	251,59	501,87
CM8P12	117,52	249,32	93,54	278,38	499,37
CM9P12	122,63	241,73	90,89	241,73	497,69
CM10P12	115,70	240,64	82,41	240,64	501,46
CM8P16	116,51	235,17	89,1	235,17	501,30
CM9P16	118,09	241,41	90,84	241,41	496,30
CM10P16	113,87	243,69	78,85	243,69	499,74

Fonte: O autor.

De acordo com os dados termogravimétricos do biodiesel sintetizado pelos catalisadores, obtido pela calcinação da casca do ovo marrom, mostrada na tabela 3.5, é possível afirmar que todas as amostras possuem dois eventos de decomposição. O primeiro

evento de decomposição ocorreu entre temperaturas de 113,87 a 278,38 °C. Este primeiro evento de decomposição térmica corresponde à massa do biodiesel evaporado, uma vez que o óleo vegetal tem seu início de perda de massa, conforme a figura 3.6, em torno de 262 °C. Essa temperatura inicial de decomposição ocorre porque a massa molar média dos compostos de triacilglicerídeos é maior do que a do éster alquílico que compõe o biodiesel (SOUSA et al., 2013). No segundo evento, as temperaturas variaram de 235,17 a 395,56 °C e no terceiro evento a variação foi de 342,67 a 504,1 °C. Como as temperaturas final e inicial de decomposição do óleo de soja ficaram entre os valores do segundo e terceiro evento, nas tabelas 3.5, 3.6 e 3.7 são representados na última coluna os valores iniciais de decomposição do segundo evento e o valor final do último evento. Já o segundo e terceiro eventos térmicos caracterizam o óleo não reagido, como também, possíveis intermediários formados na reação de transesterificação. Essa diferença entre as temperaturas de decomposição térmica, dos primeiros e segundos eventos, permite caracterizar com eficiência a conversão do biodiesel (LIZAMA et al., 2015).

Portanto, com base na Tabela 3.5, a amostra de biodiesel que apresentou a maior conversão, para os catalisadores oriundos da casca de ovo marrom, foi a CM8P12 com conversão de 93,54%, muito perto do resultado do teor de éster dado pela cromatografia gasosa 92,91%.

Pode-se observar nos resultados apresentados pelo catalisador da casca do ovo marrom (tabela 3.5), que o aumento da temperatura de calcinação piora a conversão do óleo em biodiesel. No entanto, há uma tendência de quanto maior tempo de calcinação maior a conversão. Esta tendência é muito evidente nos resultados das amostras de biodiesel catalisadas pela casca do ovo calcinada em 80 minutos. Todos os três biodieseis (CM8P8, CM9P8 e CM10P8) tiveram conversões abaixo de 60%.

Uma análise estatística ANOVA, tabela 3.6, foi realizada para avaliar a significância dos parâmetros de tempo e temperatura apresentados na tabela 3.5. Pode-se observar que, em ambos os parâmetros; o fator  $F$ ; que representa a razão entre a soma da média quadrada do parâmetro e a soma da média quadrada do desvio, é maior que a  $F$  crítico, indicando que esses parâmetros afetam a conversão da reação do biodiesel, com a temperatura de calcinação mais significativa. O parâmetro  $P$  foi menor em ambos os casos que 0,05, indicando significância maior que 95%. No teste de Tukey foi observado que o resultado de conversão das amostras calcinada em 80 minutos diferiu das amostras calcinadas com os tempos de 120 minutos e 160 minutos.

Tabela 3.6 – ANOVA dos parâmetros de temperatura e tempo de calcinação da casca marrom na conversão do biodiesel.

Fonte de variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	3604.91	2	1802.45	80.43	0.000589	6.94
Tempo	369.98	2	184.99	8.25	0.03804	6.94
Erro	89.64	4	22.41			
Total	4064.53	8				

Fonte: O autor.

Os dados termogravimétricos da Tabela 3.7 mostram que a decomposição térmica do biodiesel sintetizado da casca branca também ocorreu em dois eventos. O primeiro evento de decomposição ocorreu entre temperaturas de 112 a 297 °C. No segundo entre as temperaturas de 232 e 501 °C.

Tabela 3.7 – Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da casca branca de ovo de galinha.

Amostra	1º evento			2º a 3º evento	
	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C	Perda de massa (%)	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C
CB8P8	112,37	249,70	31,73	249,70	500,71
CB9P8	122,28	262,18	33,02	262,18	500,94
CB10P8	125,15	258,67	14,88	258,67	494,75
CB8P12	121,91	259,62	95,35	259,62	497,55
CB9P12	119,81	251,39	89,98	251,39	500,60
CB10P12	113,21	243,63	88,91	243,63	492,60
CB8P16	120,65	232,56	97,11	232,56	497,94
CB9P16	126,58	297,13	91,72	297,13	494,49
CB10P16	118,78	252,94	85,11	252,94	498,67

Fonte: O autor.

A amostra de biodiesel sintetizada pelo catalisador derivado de casca de ovo branco, que obteve a maior perda de massa no primeiro evento e, conseqüentemente, a maior

conversão em biodiesel, foi de CB10P8 com 97,11%. Resultado semelhante ao teor de éster obtido por cromatografia gasosa 95,80%.

Ainda de acordo com a tabela 3.7, as amostras catalisadas em casca de ovo, calcinadas em 80 minutos (CB8P8, CB9P8 e CB10P8), tiveram conversões abaixo de 33%, bem abaixo das demais amostras. O resultado pode estar relacionado ao tempo insuficiente para a formação de poros na estrutura formada, tornando a área superficial pequena, como observado no resultado do BET.

Uma análise estatística ANOVA também foi realizada para avaliar o efeito do tempo e da temperatura de calcinação, tabela 3.8. Pode-se observar que neste caso apenas a temperatura foi significativa nos testes, com o fator F calculado maior que o crítico e o parâmetro P menor que 0,05 indicando significância maior que 95%. No teste de Tukey foi observado que o resultado de conversão das amostras calcinada em 80 minutos diferiu das amostras calcinadas com os tempos de 120 minutos e 160 minutos.

Tabela 3.8 – ANOVA dos parâmetros de temperatura e tempo de calcinação da casca branca na conversão de biodiesel.

Fonte de variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Temperatura	8403.28	2	4201.64	214.01	0.000086	6.94
Tempo	222.42	2	111.21	5.66	0.068096	6.94
Erro	78.53	4	19.63			
Total	8704.23	8				

Fonte: O autor.

A tabela 3.9 corresponde à decomposição térmica do biodiesel sintetizado pelo catalisador obtido a partir da calcinação do  $\text{CaCO}_3$  comercial, que também ocorreu em três eventos. O primeiro evento de decomposição ocorreu entre as temperaturas 111 a 267 °C. No segundo e terceiro evento, as temperaturas foram entre 234 e 502 °C.

Tabela 3.9 - Dados termogravimétricos do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivado da  $\text{CaCO}_3$ .

Amostra	1º evento			2º a 3º evento	
	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C	Perda de massa (%)	Temperatura Inicial /°C	Temperatura Final /°C
CI8P8	115,92	250,62	86,38	250,62	499,22
CI9P8	116,83	245,72	96,48	245,72	502,70
CI10P8	118,29	255,30	88,40	255,30	498,39
CI8P12	118,01	233,93	85,39	233,93	498,72
CI9P12	111,60	227,13	91,72	227,13	493,40
CI10P12	117,66	257,20	97,46	257,20	500,65
CI8P16	115,67	266,85	92,33	266,85	499,83
CI9P16	114,37	241,33	91,76	241,33	500,61
CI10P16	118,17	248,53	91,38	248,53	493,86

Fonte: O autor.

Com base nos resultados apresentados entre as amostras de biodiesel (presentes na tabela 3.9) é possível afirmar que existiu uma variação muito baixa entre os valores da temperatura inicial e principalmente percentual de perda de massa, em comparação com as amostras de biodiesel obtidas pela catálise com casca de ovo. Demonstrando que o tempo e a temperatura de calcinação, pouco influência na atividade catalítica de um catalisador derivado do  $\text{CaCO}_3$  comercial.

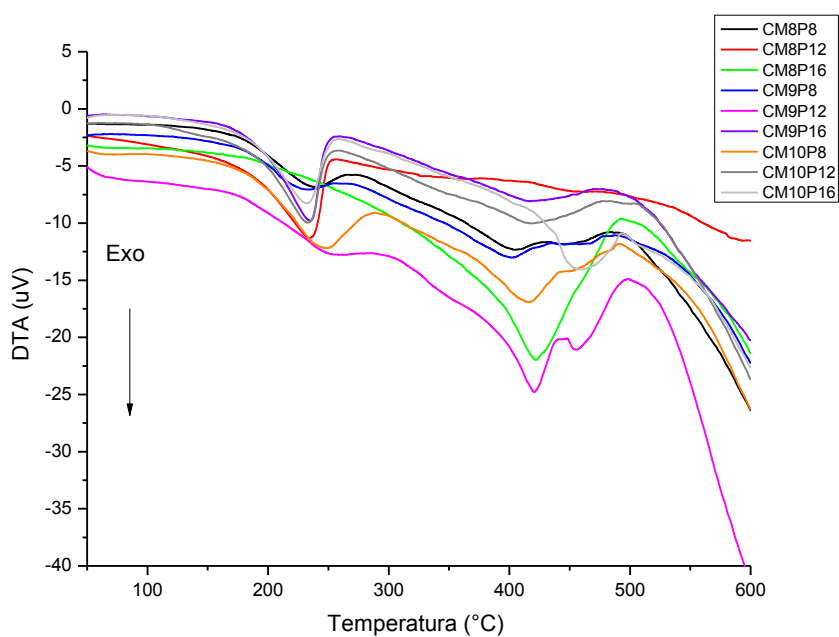
Com base na análise estatística ANOVA, os resultados dos biodieseis catalisados pelo  $\text{CaCO}_3$  calcinado apresentaram parâmetro P bem maiores que 0,05, indicando pouca significância na variação de tempo e temperatura na produção de catalisadores para desempenho na conversão das amostras de biodiesel. Entretendo, no teste de Tukey, foi observado que os resultados não diferem em relação às diferentes condições de temperatura e tempo na calcinação.

De todas as 27 amostras de biodiesel analisadas na termogravimetria, a que apresentou a maior conversão foi CI10P12 com 97,46%. Bastante semelhante ao apresentado pela cromatografia gasosa, mostrando que mesmo que a casca de ovo possa ter um grande potencial para obtenção de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação, elas são muito mais dependentes de condições de calcinação que o próprio carbonato de cálcio comercial.

### 3.3.2.4. Análise térmica diferencial - DTA

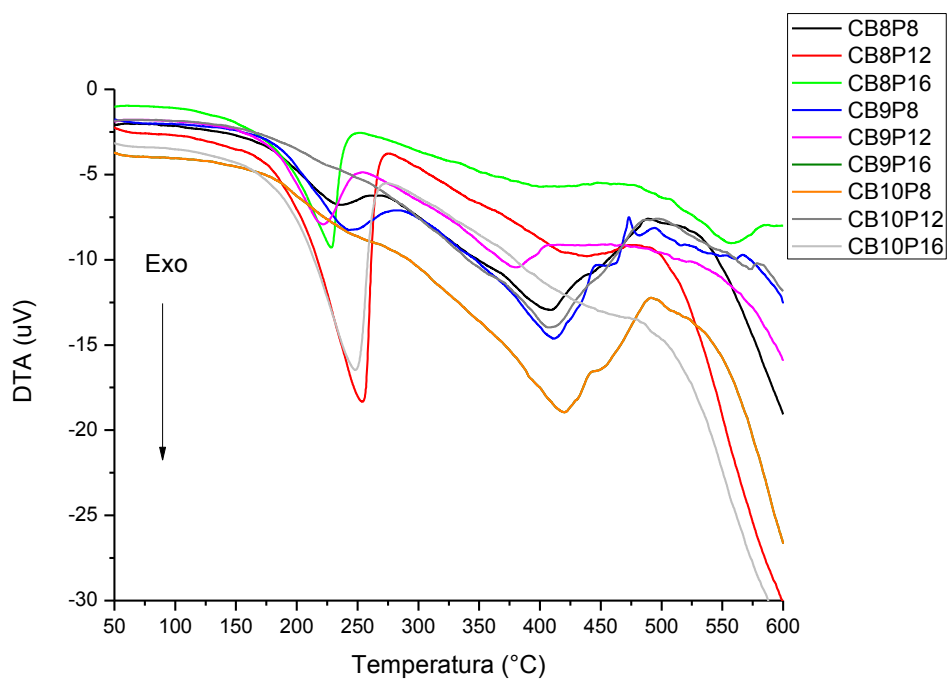
As curvas DTA do biodiesel de soja obtido de diferentes catalisadores são mostradas nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9. As três figuras mostram dois picos exotérmicos em comum: um em torno de 230 °C e 420 °C, dependendo do tipo de biodiesel analisado. O primeiro pico representa a combustão do biodiesel, o segundo pico representa a combustão do óleo de soja não reagido no processo de transesterificação. Assim, todas as amostras de biodiesel obtidas por catálise heterogênea, calcinada a partir do carbonato de cálcio comercial, tiveram um segundo pico exotérmico curto e discreto, uma vez que os resultados da TGA apresentados nessas amostras indicam que a conversão do biodiesel na reação de transesterificação foi alta. Portanto, pouco óleo permaneceu na amostra após a reação, caracterizando assim um segundo pico exotérmico bastante curto comparado ao primeiro.

Figura 3.7 - DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada de casca de ovo marrom.



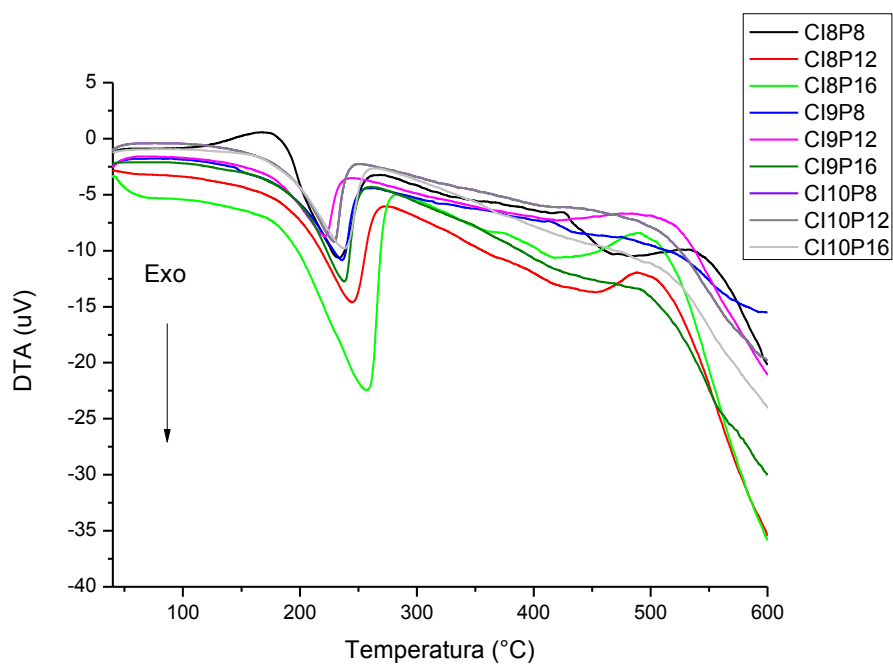
Fonte: O autor.

Figura 3.8 - DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada de casca de ovo branco.



Fonte: O autor.

Figura 3.9 - DTA do biodiesel de soja sintetizado por catálise heterogênea derivada do  $\text{CaCO}_3$ .



Fonte: O autor.

### 3.4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos dos 27 catalisadores heterogêneos, derivados de diferentes matérias primas foi concluído que, os catalisadores obtidos da calcinação da casca de ovo branca apresentam uma composição química mais semelhante aos catalisadores derivados da calcinação do carbonato de cálcio comercial do que os derivados da calcinação da casca de ovo marrom. Em relação às características morfológicas e estruturais os catalisadores derivados da calcinação das cascas de ovo branca e marrom apresentam características mais semelhantes quando se compara com os derivados da calcinação do carbonato de cálcio comercial.

Foi concluído também que os catalisadores derivados do carbonato de cálcio comercial calcinado apresentaram alta eficiência na reação de transesterificação em todos os parâmetros de tempo e temperatura estudados.

Em relação à eficiência dos catalisadores obtidos a partir da calcinação da casca de ovo de galinha, nas condições de reação estudadas (3 horas de reação, 6% de catalisador e razão molar de 1:12 óleo e metanol), foi observado, baixa capacidade catalítica das amostras de casca de ovo calcinada em períodos de 80 minutos. Como também, que a casca de ovo branca calcinada apresenta uma maior capacidade catalítica do que a casca de ovo marrom calcinada, o qual CB8P16 obteve o melhor desempenho.

### 3.5. Referências

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolution ANP 45/2014. 2014. <http://www.anp.gov.br/>. Accessed 21 Jul 2017.

Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N. Crude biodiesel refining using membrane ultra-filtration process: An environmentally benign process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.24, p.383–396, 2015.

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

Boronat, T.; Fombuena, V.; Garcia-Sanoguera, D.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R. Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. **Materials and Design**, v.68, p.177–185, 2015.

Chueluecha, N.; Kaewchada, A.; Jaree, A. Biodiesel synthesis using heterogeneous catalyst in a packed-microchannel. **Energy Conversion and Management**, v.141, p.145–154, 2017.

Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, P. R. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v.34, p.477-486, 2011.

Degirmenbasi, N.; Coskun, S.; Boz, N.; Kalyon D. M. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v.153, p.620–627, 2015.

EN 14103. Fatty acid methyl esters (FAME) and linolenic acid methyl ester EN 14103. European Committee for Standardization (CEN): Brussels; 2003.

Escorsim, A. M.; Cordeiro, C. S.; Ramos L. P.; Ndiaye, P. M.; Kanda, L. R. S.; Corazza, M. L. Assessment of biodiesel purification using CO<sub>2</sub> at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.96, p.68–76, 2015.

Farias, A. F. F.; Conceição, M. M.; Cavalcanti, E. H. S.; Melo, M. A. R.; Santos, I. M. G. Souza, A. G.; Analysis of soybean biodiesel additive with different formulations of oils and fats. **J Therm Anal Calorim**, v.123, p.2121–2127, 2016.

Gouvêa, D.; Bernard, S.; Alatrística, G. A. V.; Tofolli, S. M. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. **Cerâmica**, v.53, p.423-428, 2017.

Jazie, A. A.; Sinha, A.; Pramanik, H. Eggshell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production. **Int J Sustain Dev Green Econ**, v.2, p.27–32, 2013.

Kamkum, P.; Atiwongsangthong, N.; Muanghlua, R.; Vittayakorn, N. Application of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium niobate (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) powder. **Ceramics International**, v.41S, p.69–S75, 2015.

Kok, M. V.; Topa, E. Thermal characterization and model-free kinetics of biodiesel sample. **J Therm Anal Calorim**, v.122, p.955–961, 2015.

Lizama, T. V.; Ballote, D. L.; Mézquita, H. E.; Crespo, M. F.; Borges, C. P.; Atoche, C. A.; García, G. G.; Maldonado, L.; González, G. L. Thermogravimetric analysis as a rapid and simple method to determine the degradation degree of soy biodiesel. **Fuel**, v.156, p.158–162, 2015.

Milazzo, M. F. Spina, F.; Cavallaro, S.; Bart, J. C. J. Sustainable soy biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p.806–852, 2013.

Nagabhushana, K. R.; Lokesha, H. S.; Reddy, S. S.; Prakash, D.; Veerabhadraswamy, M.; Bhagyalakshmi, H.; Jayaramaiah, R. J. Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. **Radiation Physics and Chemistry**, v.138, p.54–59, 2017.

Ouanji, F.; Khachani, M.; Boualag, M.; Kacimi, M.; Ziyad, M. Large-scale biodiesel production from Moroccan used frying oil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 21022 -21029, 2016.

Pandit, P. R.; Fulekar M. H. Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 319-329, 2017.

Park, J.; Kim, B.; Lee, J. W. In-situ transesterification of wet spent coffee grounds for sustainable biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.221, p.55–60, 2016.

Pereira, J. G.; Okumura, F.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A. Termogravimetria: Um novo enfoque para a clássica determinação de cálcio em cascas de ovos, **Química Nova**, v.32, n.6, p.1661-1666, 2009.

Plascencia, M. M. T.; Tizapa, M. S.; Ojeda, A. Z.; Gómez, A. S. Valderrama, R. C.; Alvarez, M. A. C.; Lázaro, J. P. M.; Sebastian, P. J.; Transito, I. S. Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-protoporphyrin IX composites using acid functionalized or nitrogen doped carbon nanotubes. **Diamond & Related Materials**, v.70, p.65–75, 2016.

Qu, L.; Wang, Z.; Zhang, J. Influence of waste cooking oil biodiesel on oxidation reactivity and nanostructure of particulate matter from diesel engine. **Fuel**, v.181, p.389-395, 2016.

Rahman, M. M.; Rasul, M.; Hassan, N. M. S.; Hyde, J. Prospects of Biodiesel Production from Macadamia Oil as an Alternative Fuel for Diesel Engines. **Energies**, v.9, n.403, 2016.

Sadrolhosseini, A. R.; Moxsin, M. M.; Nang, H. L.; Norozi, M.; Yunus, W. M.; Zakaria, A. Physical Properties of Normal Grade Biodiesel and Winter Grade Biodiesel. **International Journal Molecular Science**, v.11, p.2100-2111, 2011.

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

Sheng, H. W. W.; Ng, H. K.; Gan, S.; Tan, S. H. Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil. **Energy Conversion and Management**, v.88, p.1167–1178, 2014.

Silva, J. C.; Gondim, A. D.; Galvão, L. P. F. C.; Evangelista, J. P. C.; Araujo, A. S.; Fernandes Jr, V. J. Thermal stability evaluation of biodiesel derived from sunflower oil obtained through heterogeneous catalysis ( $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) by thermogravimetry. **J Therm Anal Calorim**, v.119, p.715–720, 2015.

Sousa, F. P.; Luciano, M. A.; Pasa, V. M. D. Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE) **Fuel Processing Technology**, v.109, p.133–140, 2013.

Sudsakorn, K.; Saiwuttikul. S.; Palitsakun, S.; Seubsai, A.; Limtrakul, J. Biodiesel production from *Jatropha Curcas* oil using strontium-doped  $\text{CaO}/\text{MgO}$  catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.52, p.845–2852, 2017.

Tan, Y. H.; Abdullah, M. O.; Hipolito, N. C. The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with a sulfonation technique: A review on the emission reduction and engine performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.47, p.589–603, 2015.

Yin, X.; Duana, X.; You, Q.; Dai, C.; Tan, Z.; Zhu, X. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. **Energy Conversion and Management**. v.112p. 199–207, 2016.

Winden, J. M.; Cruze, N.; Haab, T.; Bakshi, B. Monetized value of the environmental, health and resource externalities of soy biodiesel. **Energy Economics**, v.47, p.18–24, 2015.

---

---

## **CAPÍTULO 4**

Influência da carbonatação e reidratação do CaO, derivado da calcinação da casca do ovo de galinha, no processo catalítico de transesterificação do óleo de soja.

---

---

# **INFLUÊNCIA DA CARBONATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DO CaO, DERIVADO DA CALCINAÇÃO DA CASCA DO OVO DE GALINHA, NO PROCESSO CATALÍTICO DE TRANSETERIFICAÇÃO DO OLEO DE SOJA.**

## **4.1. Introdução**

A energia é um aspecto importante de toda sociedade e desempenha uma função necessária no seu desenvolvimento. A demanda por energia é cada vez maior desde o estabelecimento da sociedade humana. Nos últimos anos, a demanda por energia está aumentando constantemente devido ao crescimento da população e do desenvolvimento industrial. Atualmente, a maior parte da demanda energética do mundo é derivada das fontes convencionais de energia, como carvão, petróleo e gás natural (THAPA et al., 2018).

Ao analisar o consumo de combustível, o setor de transporte contribui com 64,5% do consumo total de petróleo do mundo em 2014. Isto é quase 42% de consumo quando comparado a 1973 (SAKTHIVEL et al., 2018). Além disso, o World Energy Council (WEC) indica que a proporção da demanda de diesel para a demanda de gasolina aumentará de 1,5 atualmente para 3,8 em 2040. Os motores a diesel sofrerão uma crise de abastecimento de combustível mais séria, se novos combustíveis alternativos para diesel de petróleo não forem explorados (LIU et al., 2017).

O biodiesel tem sido o principal substituto do combustível diesel derivado do petróleo. Isso acontece devido a alguns fatores, como, propriedades semelhantes ao do diesel, alta eficiência de combustão, menor teor de enxofre, excelente lubricidade e alto índice de cetano (FAZAL et al., 2018; VENTURA et al., 2018). O biodiesel pode ser definido como uma mistura de ésteres mono-alquílicos, em especial, metilo ou etílico, de ácidos graxos de cadeia longa, a partir de C<sub>14</sub> a C<sub>22</sub>, (FAME), obtido pelo processo de esterificação e transesterificação, sendo o segundo processo derivado a partir de um lipídio renovável, como gordura animal e vegetal (SANTOS et al., 2018; HERNÁNDEZ-MONTELONGO et al., 2018).

Na produção de biodiesel, através da reação de transesterificação, o desenvolvimento de catalisadores vem se destacando. Portanto, pesquisas extensas foram conduzidas para melhorar a atividade, a estabilidade e os benefícios econômicos dos catalisadores (YAN et al., 2016).

Os catalisadores homogêneos, como NaOH e KOH foram impactantes para a reação de transesterificação como resultado de sua atividade catalítica bastante alta e de seu baixo

custo. Entretanto, o processo de catálise homogêneo apresenta várias desvantagens, como dificuldade de separação, reutilização do catalisador, ocorrência de saponificação, corrosão do reator e geração de grandes quantidades de águas residuais. Devido a tais problemas associados à catálise homogênea, numerosos estudos foram realizados em relação à catálise heterogênea. Com as novas e promissoras tecnologias que empregam os catalisadores heterogêneos, a reação pode ocorrer com uma taxa satisfatoriamente alta, em simples condições de reação e sem os problemas característicos da catálise homogênea (SHAN et al., 2015; MARINKOVIC' et al., 2017).

Entre os catalisadores de base heterogênea, o CaO é o mais utilizado, devido a alta atividade catalítica, a baixa solubilidade no metanol, a não toxicidade e ao baixo preço. Possuindo assim, um excelente desempenho catalítico para reação de transesterificação. Outra vantagem é a possibilidade de obtenção através da matéria-prima residual, como conchas, ossos, rochas, cinzas e casca de ovo derivado a partir do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Considera-se que a casca de ovo de galinha residual contém mais de 95% de  $\text{CaCO}_3$  e, portanto, considerada como uma boa fonte de CaO a partir da biomassa (MARINKOVIC' et al., 2017; MANSIR et al., 2017).

O catalisador de CaO ativado pode ser preparado através da calcinação em altas temperaturas. Mas, apresenta uma desvantagem, a facilidade de reagir com  $\text{H}_2\text{O}$  (água) presente na atmosfera, formando  $\text{Ca(OH)}_2$ , como também tem a facilidade de reagir com  $\text{CO}_2$  formando  $\text{CaCO}_3$ , esses processos são chamados respectivamente de reidratação e carbonatação (KOUZU et al., 2017; ANTZARA et al., 2015).

Apesar da contaminação pelos  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  atmosféricos resultarem em uma grande desvantagem na aplicação do CaO para catálise do biodiesel. Existem pouquíssimos estudos sobre esse problema na literatura, mesmo com a grande quantidade de artigos publicados referentes ao CaO como catalisador para reação de transesterificação. Inclusive nos principais artigos de revisão (KOUZU & HIDAKA, 2012; MANSIR, et al., 2018; BOEY et al., 2011), nada referente a esse tema é abordado.

REYERO et al., 2014, foram os primeiros a estudarem a estabilidade do CaO no desempenho catalítico na reação de transesterificação, eles usaram quatro amostras comerciais de CaO para investigar sua ativação e estabilidade em condições de reação.

Já Sánchez 2015, para fazer a investigação da estabilidade do CaO, utilizaram conchas calcinadas de *Mytilus Galloprovincialis* como catalisador. A reação de transesterificação ocorreu utilizando a porcentagem de 10% catalisador, com tempo de reação de 0 a 600 min. A primeira reação foi realizada com o catalisador recém calcinado, a segunda

reação foi conduzida com o mesmo catalisador após 4 dias de calcinação e finalmente a terceira e última reação foi realizada 21 dias após a calcinação, novamente com o mesmo catalisador.

Um ano depois, REYERO (2015) publicou um novo trabalho sobre o tema, dessa vez, usando cascas de ovos calcinadas como catalisador e óleo de girassol como matéria prima. O estudo de estabilidade foi realizado nos períodos 0, 7 e 30 dias após a calcinação. Portanto, o foco da pesquisa foi apenas no processo de carbonatação, uma vez que a reidratação ocorre nos primeiros dias após a calcinação do  $\text{CaCO}_3$ . Embora os estudos sejam muito relevantes, para nosso conhecimento não há artigos publicados a respeito da continuação do trabalho, com diferentes parâmetros como: condições de calcinação, matéria prima de  $\text{CaCO}_3$ , condição de reação de transesterificação e tipo de oleaginosa utilizada. Desta forma, uma continuação do estudo é necessária para uma compreensão mais profunda do assunto, especialmente nos primeiros dias de envelhecimento com  $\text{CaO}$  após a calcinação.

Com base no que foi relatado, este artigo tem como objetivo investigar a capacidade catalítica do catalisador derivado da calcinação de cascas de ovos de galinha branca em diferentes dias após a calcinação.

## **4.2. Materiais e métodos**

### **4.2.1. Matéria-Prima**

Utilizou-se o óleo de soja reciclado, o álcool metílico da marca Neon e o óxido de cálcio, derivado da calcinação das cascas dos ovos brancos de galinha, obtidas em um estabelecimento comercial localizada na cidade de Cuité-PB, Brasil.

### **4.2.2. Obtenção e Caracterização do Catalisador Heterogêneo**

A produção do catalisador derivado da casca do ovo seguiu o procedimento experimental descrito no item 3.2.2 para a amostra CB8P16, a qual apresentou o melhor desempenho catalítico.

24 horas após a calcinação, a amostra foi retirada do dessecador para as análises: Força Básica, BET, MEV, DRX, FRX e TG. O restante do catalisador foi dividido em duas partes, a primeira foi colocada em um béquer de forma rasa e bem distribuído no fundo da vidraria, para reagir com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera. O catalisador foi novamente

caracterizado nos 2º, 3º, 4º e 15º dia, para analisar as mudanças das propriedades e características do catalisador provocadas pela reidratação e pela carbonatação. Essas amostras de casca de ovo envelhecidas 1, 2, 3, 4 e 15 dias após a calcinação foram denominadas de CD1, CD2, CD3, CD4 e CD15.

A segunda parte foi colocada em outro béquer, com objetivo de acompanhar diariamente o ganho de massa da amostra provocado pelas reações de reidratação e carbonatação.

O estudo do registro diário do aumento da massa do CaO tem como objetivo, o acompanhamento periódico das mudanças das características da amostra provocada pela reidratação e carbonatação. O estudo foi iniciado depois da calcinação da casca de ovo de galinha e do seu resfriamento no dessecador, logo após, uma pequena quantidade da amostra, 0,4208 g, foi colocada em um recipiente de vidro (medindo 2 cm de diâmetro, por 2,5 de altura), quantidade de amostra suficiente apenas para cobrir a superfície do vidro. O recipiente ficou aberto com a finalidade do óxido, formado na calcinação, absorver a H<sub>2</sub>O e o CO<sub>2</sub> presentes na atmosfera.

A força básica do catalisador foi determinada pelo método indicador de Hammett. Os indicadores utilizados foram: fenolftaleína (H<sub>+</sub> = 9,8), índigo carmim (H<sub>+</sub> = 12,2), e 4-nitroanilina (H<sub>+</sub> = 18,4). 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.

As análises de difração de raios X foram realizadas em um aparelho eco D8 ADVANCE da Bruker. Foi empregado um ânodo de cobre, com comprimento de onda correspondente  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , por meio de um monocromador de grafite, fenda (slit) de 1,00 mm, filtro do detector de Níquel. As medições foram concluídas no intervalo  $2\theta$  de 10° a 90° com uma taxa de varredura de 0,2°/s.

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópico da marca Shimadzu modelo SSX 550 SuperScan. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono e, em seguida mineralizadas com ouro com o intuito de se obter condutividade elétrica o suficiente para evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra. Por fim, as amostras foram analisadas por meio de uso de um feixe de elétrons, obtidos a partir de um filamento de tungstênio. Utilizando um zoom de 1000 e 3000 mil vezes por cada amostra.

Para determinação do teor de metais, o catalisador foi submetido à análise de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu EDX- 820. Para tal ensaio foram utilizados cerca de 300 mg.

A área superficial de BET foi medida por adsorção de N<sub>2</sub> realizada através do equipamento da marca Micromeritics, em temperatura do banho de análise de -194,30 °C, em um intervalo de equilíbrio de 30 segundo. O tratamento térmico ocorreu em fase de aquecimento sob rampa de 10 °C/min, até 300 °C por um período de 480 min.

As análises termogravimétricas da amostra foram realizadas utilizando o analisador térmico DTG-60 da marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de ambiente até 900 °C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, cadinho de alumina. As análises foram realizadas utilizando em média 5 mg de cada amostra.

A concentração de Ca(OH)<sub>2</sub> (C<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>) nos diferentes dias da amostra analisada na termogravimetria, foi determinada pela perda de massa de H<sub>2</sub>O medida no primeiro evento de decomposição térmica, Δm<sub>1</sub>. Através da relação entre as massas moleculares do hidróxido de cálcio (MM<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>) e água (MM<sub>H<sub>2</sub>O</sub>), conforme a Equação (4.1):

$$C_{\text{Ca(OH)}_2} = \Delta m_1 \times \frac{\text{MM}_{\text{Ca(OH)}_2}}{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.1)$$

Já as concentrações de CaCO<sub>3</sub> (C<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>) nas amostras estudadas na termogravimetria, foi determinada pela perda de massa de CO<sub>2</sub>, medida no último evento de decomposição térmica, Δm<sub>2</sub>, através da relação entre as massas moleculares do carbonato de cálcio (MM<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>) e gás carbônico (MM<sub>CO<sub>2</sub></sub>), através da Equação (4.2):

$$C_{\text{CaCO}_3} = \Delta m_2 \times \frac{\text{MM}_{\text{CaCO}_3}}{\text{MM}_{\text{CO}_2}} \quad (4.2)$$

#### 4.2.3. Reação de transesterificação e caracterizações.

A reação de transesterificação foi realizada seguindo o procedimento descrito no primeiro e segundo paragrafo do item 3.2.3.

Depois do termino da reação, a mistura foi centrifugada, separando a fase líquida (biodiesel e glicerina) da fase sólida (CaO). A fase líquida foi colocada no funil de decantação por 24 horas. Após a separação das fases, glicerina e biodiesel, esta última ainda passou por

uma filtração a vácuo, em filtro quantitativo, para garantir que nenhum resíduo de catalisador interferisse nas análises do biodiesel.

Foram realizados 5 reações de transesterificação. Cada reação utilizou um catalisador heterogêneo obtido através da calcinação da casca de ovo de galinha, envelhecida em diferentes dias, que foram denominadas de CD1, CD2, CD3 CD4 e CD15. Já as amostras de biodiesel catalisadas por esses sólidos foram denominadas respectivamente de BCD1, BCD2, BCD3 BCD4 e BCD15.

A determinação FAME (Ésteres metílicos de ácidos graxos) foi realizada por cromatografia gasosa num cromatógrafo Shimadzu, modelo GCMS-QP2010, coluna Durabond DB-23 (30 m x 0,25 mm x 0,25 lm). A temperatura do injetor e do detector era de 230 °C e a temperatura da coluna era de 90 °C. O gradiente de eluição foi de 90 a 150 °C (10 °C min<sup>-1</sup>); 150-200 °C (2 °C min<sup>-1</sup>); E 200-230 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) num tempo de 0,65 h. O gás transportador era hélio. A quantificação foi obtida por curvas de calibração com padrões de ésteres metílicos (adaptado ABNT NBR 15764). A produção de biodiesel foi calculada pela seguinte expressão:  $\text{Rendimento} = (\text{peso do biodiesel} \times \text{FAME\%}) / (\text{peso do óleo})$ . FAME% é a concentração de FAME obtida por análise de GC.

As análises termogravimétricas das amostras de biodiesel e óleo de soja foram realizadas utilizando o analisador térmico DTG-60 da marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, no intervalo de temperatura de ambiente até 600 °C em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min<sup>-1</sup>, cadinho de alumina. As análises foram realizadas utilizando em média 5 mg de cada amostra.

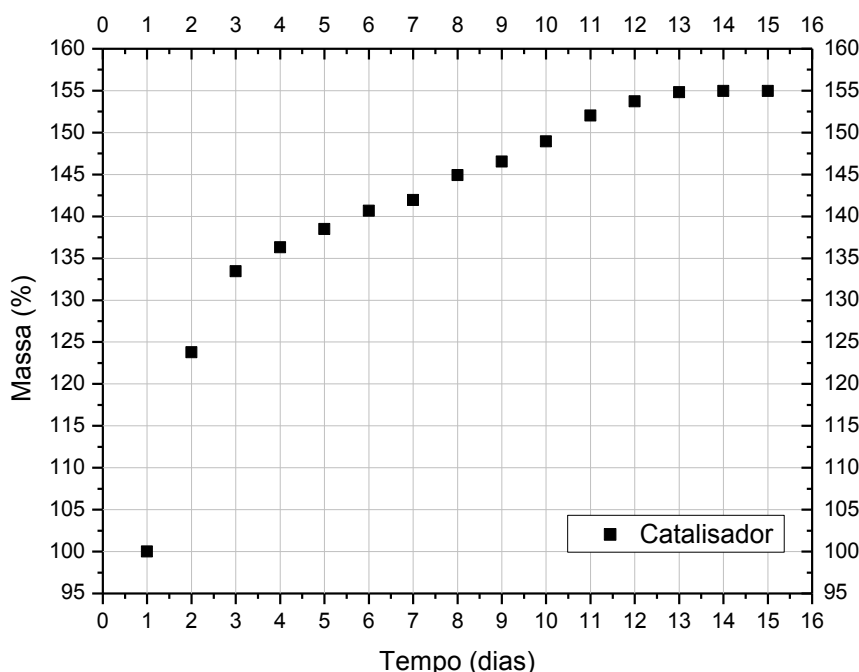
### 4.3. Resultados e discussões

#### 4.3.1. Aumento da Massa

No segundo dia de análise, ou seja, 24 horas depois da primeira pesagem, a massa da amostra que era inicialmente 0,4208 g, passou para 0,5208 g, um aumento de 23,74% da massa. Esse ganho de massa está associado ao processo de hidrólise e de carbonatação do CaO, já que com o passar do tempo, o CaO absorve H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> presente na atmosfera, transformando-se respectivamente em Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>. Assim, a concentração de CaO diminui e conseqüentemente a quantidade de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> absorvida pela amostra também foi diminuída, acarretando em um ganho de massa cada vez menor com o passar dos dias, até não haver mais ganho de massa no décimo quinto dia (CD15).

A partir da figura 4.1, foi possível observar que o aumento da massa do sólido, por dias, não foi representado através de uma reta. Isso acontece por dois fatores: primeiro a variação da umidade do ar e da poluição atmosférica entre os dias analisados. Segundo, a forma distinta como ocorre à absorção do  $H_2O$  e  $CO_2$  pelo óxido de Cálcio. Como foi caracterizado nas análises de TG e DRX a formação de  $Ca(OH)_2$  ocorre mais rapidamente do que a formação do  $CaCO_3$ . No quarto dia de análise, o  $Ca(OH)_2$  deixa de ser formado enquanto a concentração de  $CaCO_3$  continua se formando, no décimo quinto dia de análise foi observado que a concentração de  $Ca(OH)_2$  diminuiu em relação ao quarto dia.

Figura 4.1 – Variação percentual da massa da casca do ovo calcinado por dias.



Fonte: O autor.

#### 4.3.2. Fluorescência de Raio X

A análise do espectro da fluorescência de raio X foi realizada na amostra após a calcinação para identificar os óxidos metálicos nas cascas de ovo de galinha, os resultados estão dispostos na tabela 4.1, na qual é possível observar a presença de três óxidos ( $CaO$ ,  $MgO$  e  $SiO_2$ ). Sendo o óxido de cálcio, a substância majoritária com 99,042%. Em alguns trabalhos publicados (ELETTA et al., 2016; BORONAT et al., 2015), a concentração de  $CaO$  presente na casca do ovo de galinha varia em torno de 97%, são comuns a presença de um

percentual pequeno, inferior a 1%, de outros óxidos (SrO, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) na composição.

Tabela 4.1 - Percentual de óxidos presentes na amostra de casca de ovo galinha calcinado.

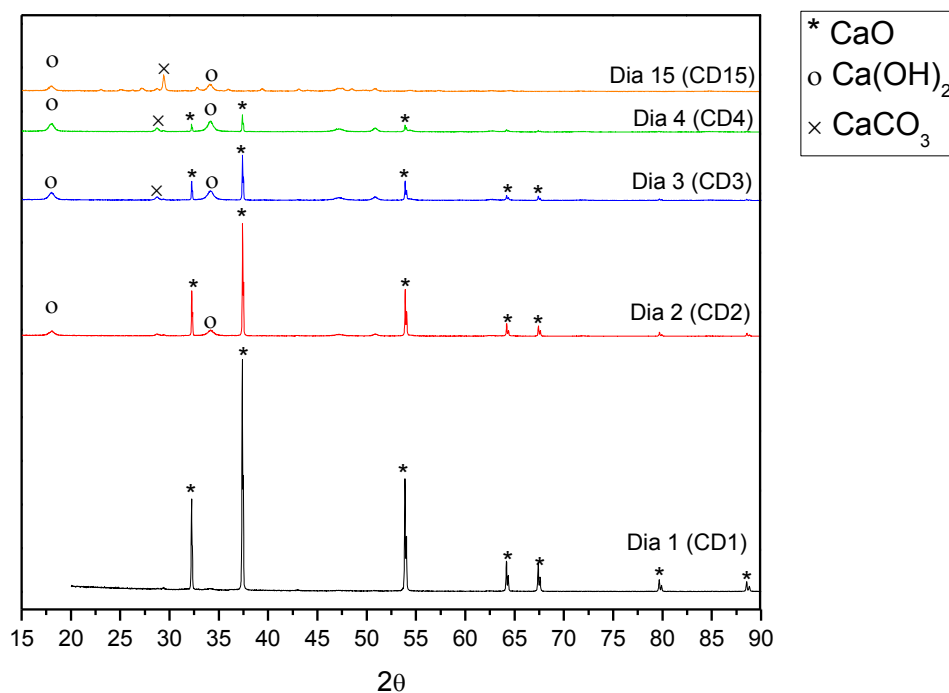
Matéria prima	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>
Casca de ovo de galinha	99,042 %	0,499 %	0,459 %

Fonte: O autor.

### 4.3.3. Difração de Raio X

As amostras CD1, CD2, CD3, CD4, e CD15 foram submetidas a difração de raio X para avaliação do teor de reidratação e carbonatação do CaO (óxido predominantemente formado), conforme figura 4.2.

Figura 4.2 - Difração de raio X das amostras de casca de ovo de galinha nos períodos de 1, 2, 3, 4, e 15 dias após a calcinação.



Fonte: O autor.

O padrão DRX referente a CD1 apresenta picos de difração em 32,19 °, 37,35 °, 53,84 °, 67,34 °, 67,55 ° e 80,88 ° corresponde ao óxido de cálcio da fase cúbica centrada na face (JCPDS: 4-777) com grupo espacial  $Fm-3m$ .

No padrão DRX referente a CD2, são observados dois picos menos intensos em 17,93 ° e 34,12 ° correspondem a hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) da fase hexagonal (JCPDS: 01-086-0174), atribuída à absorção de umidade do ar (NAGABHUSHANA et al., 2017).

Na análise correspondente a CD3, ocorre o surgimento do pico de difração a 29,39 ° que caracteriza o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) pertencente à fase romboédrica (JCPDS nº 01-086-0174), podendo ser atribuído à carbonatação através da absorção do  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera.

No padrão DRX referente a CD4, não houve a continuação do aumento dos picos correspondente a  $\text{Ca(OH)}_2$ , em comparação ao terceiro dia. No entanto, foi observado a continuação da diminuição significativa da intensidade dos picos referentes ao CaO.

Na análise correspondente a CD15, foi possível observar apenas picos referentes a  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ , estes, com baixas intensidade comparado com os picos referentes ao CaO apresentados em CD1. Dessa forma foi possível afirmar que o CaO quando sofre reidratação e carbonatação, grande parte de sua estrutura deixa de ser cristalina e passa a ser amorfa.

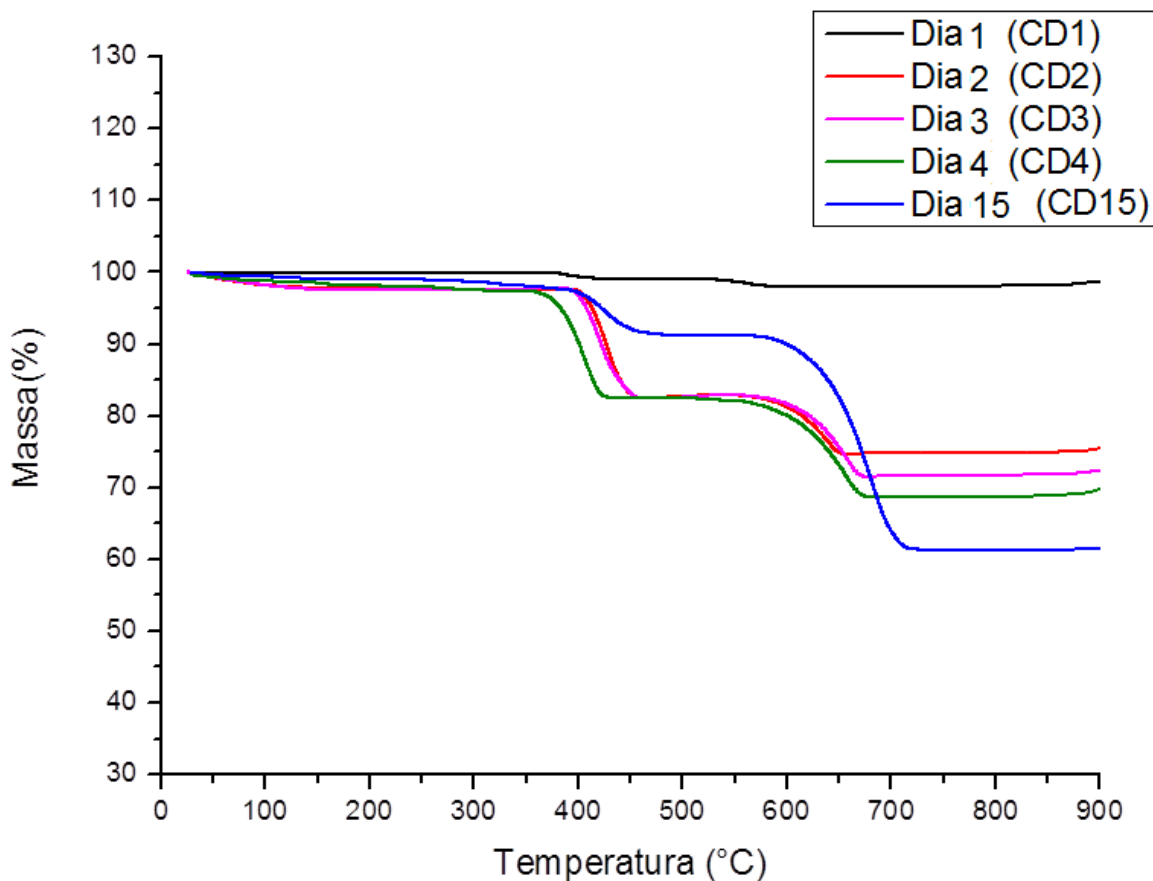
#### 4.3.4. Estudo Termogravimétrico (TG) do catalisador

As curvas da TG (figura 4.2) indicam a estabilidade térmica dos sólidos catalíticos derivados da casca de ovo em diferentes dias após a calcinação. As caracterizações dos compostos  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  na TG acontecem em temperatura por volta de 400 °C e 650 °C respectivamente (BANG et al., 2017). Já a decomposição térmica do CaO acontece em temperatura superiores a 2800 °C (LANDOLT & BÖRNSTEIN, 1969) muito acima da temperatura máxima analisada pelo aparelho. Na amostra DC1 praticamente não houve eventos de decomposição térmica, ou seja, pouca formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  na amostra. Em CD2, já foi possível observar a formação de dois eventos de decomposição térmica, entre as temperaturas 398,5 °C a 459,8 °C, com  $\Delta m_1 = 14,8\%$  caracterizando a liberação de  $\text{H}_2\text{O}$  da amostra, e o segundo evento entre as temperaturas 557,1 °C a 676,9 °C, com  $\Delta m_2 = 8,1\%$ , caracterizando a liberação de  $\text{CO}_2$  da amostra.

Comparando os primeiros eventos de decomposição térmica entre as amostras analisados CD2 a CD4 (figura 4.3) foi possível observar que quase não ocorreu mudança na variação de massa entre elas, ou seja, a concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  se manteve praticamente

estável. No entanto, a estabilidade térmica da amostra CD4 é significativamente menor. Isso implica dizer que existe uma tendência maior de sofrer formação de um novo composto.

Figura 4.3 - Curvas termogravimétricas das amostras CD1, CD2, CD3, CD4, e CD15.



Fonte: O autor.

A amostra CD4 apresentou perda de massa no primeiro evento de decomposição térmica ( $\Delta m_1$ ) de 14,9%, já a amostra de CD15 apresentou o percentual de 6,2%. Comparando o resultado das duas amostras, foi possível observar que ocorreu uma diminuição da variação de massa no primeiro evento de decomposição térmica, caracterizando a diminuição do  $\text{Ca(OH)}_2$ . No entanto, no segundo evento de decomposição térmica, ocorreu um aumento significativo na perda de massa entre as amostras CD4 e CD15 ( $\Delta m_2 = 13,3$  e 29,9% respectivamente), caracterizando aumento do  $\text{CaCO}_3$ . Esse comportamento pode está atribuído à reação química representada pela equação (4.3):



Os resultados da composição química das amostras obtidas a partir das equações (4.3) e (4.4) estão apresentados na tabela 4.2, na qual é possível observar mais claramente a variação percentual da concentração de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, em cada amostra.

Tabela 4.2 - Composição química da amostra sólida catalítica em diferentes dias após a calcinação.

Período de análise	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Dia 1 (CD1)	93,57%	4,157%	2,274%
Dia 2 (CD2)	20,07%	61,52%	18,41%
Dia 3 (CD3)	10,86%	62,77%	26,38%
Dia 4 (CD4)	8,24%	61,52%	30,24%
Dia 5 (CD15)	6,65%	25,36%	67,99%

Fonte: O autor.

Com base na tabela 4.2, pode-se observar que a diminuição da concentração CaO acontece rapidamente, entre as amostras CD1 e CD2, grande parte desse percentual se deve a formação de hidróxido representada pela equação química (4.4):



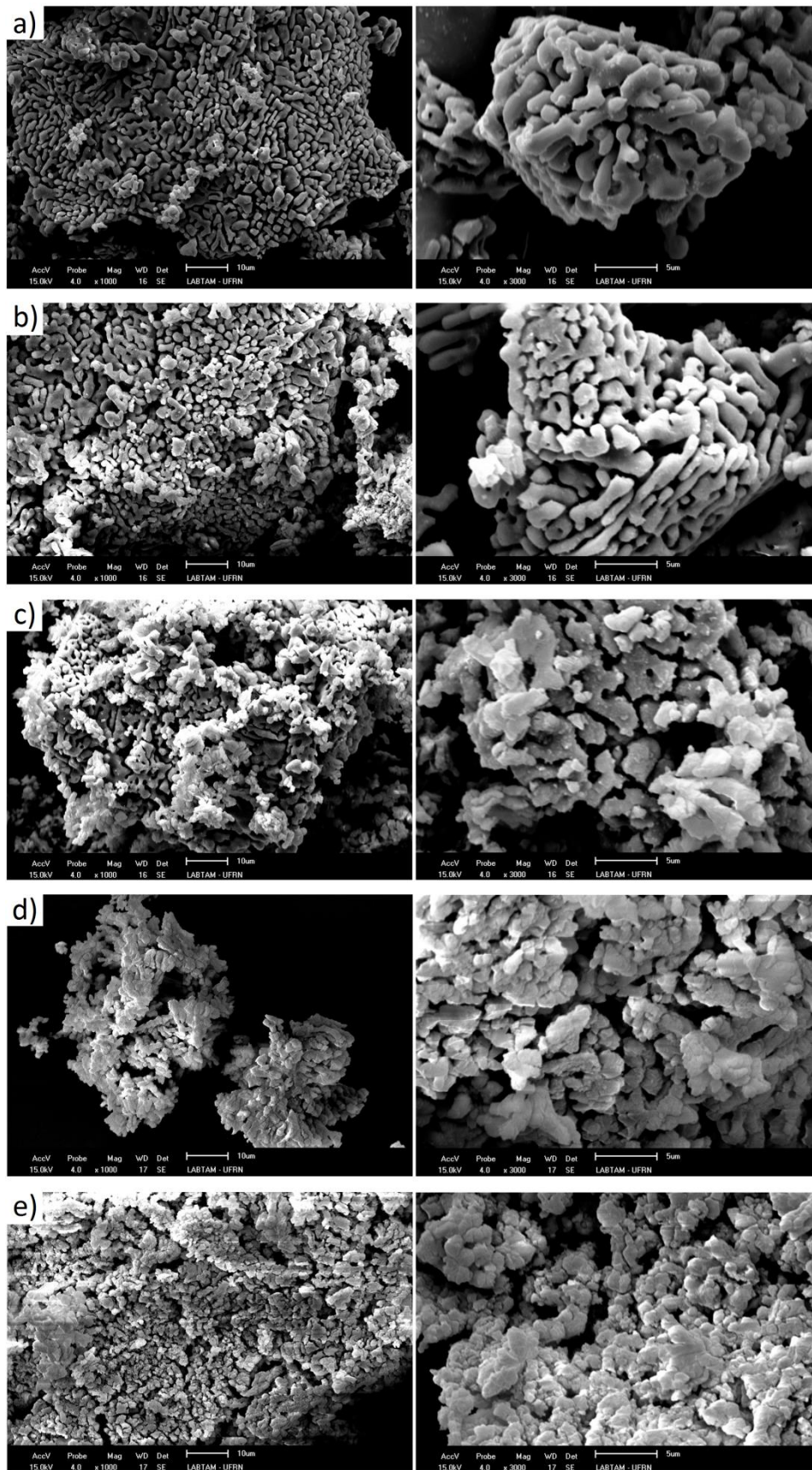
A reação (4.4) é termodinamicamente favorável na faixa 25-746 °C sua cinética é aumentada com alta umidade relativa do ar, por causa do efeito catalítico do vapor de água (NIKULSHINA et al., 2006) Como o experimento foi realizado na Cidade de Natal-RN Brasil, que apresenta temperatura média por volta de 25,8 °C e umidade relativa do ar em 80%, a reação química (4.4) tem um ambiente propício para acontecer.

Já a formação do CaCO<sub>3</sub> a partir da absorção do CO<sub>2</sub> pelo CaO (carbonatação) acontece mais lentamente.

#### 4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas para comparar a morfologia superficial da amostra de casca de ovo de galinha calcinada em diferentes dias após a calcinação. Os resultados na figura 4.4.a mostra a estrutura externa da casca do ovo de galinha depois de algumas horas calcinadas, a estrutura lembra um conjunto de pequenas pedras de formatos diferentes, liso, sem pontas ou arestas como se fosse encaixadas umas nas outras, organizadas em morfologias tipo labirinto (OBERMEIER et al., 2017). De acordo com os dados da TG e DRX essa estrutura é característica do CaO. Mas a estrutura superficial do CaO depende da temperatura de calcinação do CaCO<sub>3</sub> (KUMAGAI, et al., 2018). No segundo dia de análise (amostra CD2), figura 4.4.b, foi possível observar o aparecimento de uma substância de aparência rugosa na superfície da estrutura, de acordo com os dados da DRX e TG são majoritariamente Ca(OH)<sub>2</sub> obtida através da absorção da umidade. Nas figuras e 4.4.c e 4.4.d ocorrem um aumento da estrutura rugosa. Já na figura 4.4.e, referente ao décimo quinto dia, a amostra do catalisador apresenta uma estrutura totalmente rugosa. De acordo com os dados do DRX essa estrutura é majoritariamente formado por CaCO<sub>3</sub> no formato amorfo.

Figura 4.4 - Casca de ovo de galinha calcinado a) CD1, b) CD2, c) CD3, d) CD4 e e) CD15.

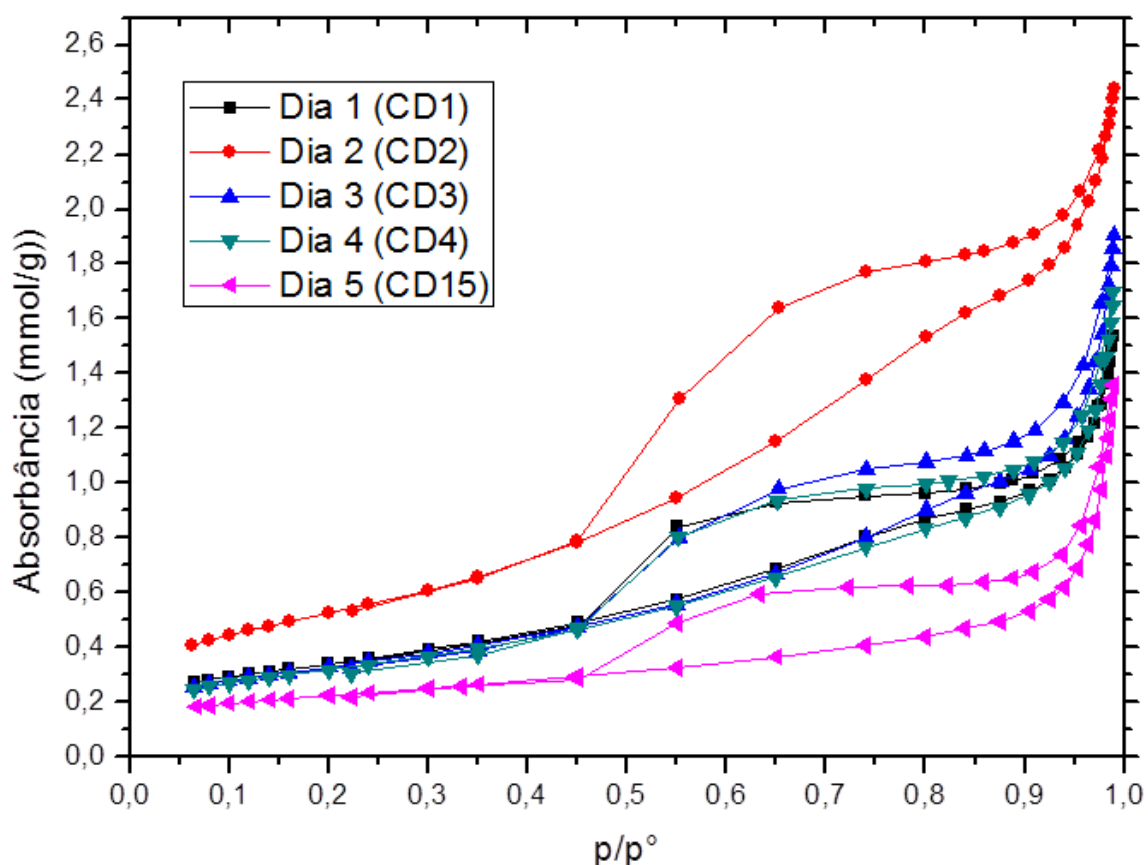


Fonte: O autor.

### 4.3.6. Área Superficial BET

As isotermas de absorção de  $N_2$  do sólido catalítico em diferentes dias após a calcinação são mostradas na Figura 4.5. Todas as amostras sólidas apresentaram as isotermas classificadas como tipo IV, com um loop de histerese H4, típicas de sólidos contendo mesoporos (2-50 nm) (SING et al., 1985). A presença de mesoporos no catalisador é muito importante quando este catalisador é aplicado para a transesterificação de triacilglicerídeos. Os poros grandes ajudam a difusão do reagente no sólido para alcançar os locais ativos (LIMA-CORREIA et al., 2018).

Figura 4.5 - Isotermas de absorção de  $N_2$ , do catalisador nas amostras CD1, CD2, CD3, CD4 e CD15.



Fonte: O autor.

A área superficial de um catalisador sólido heterogêneo tem impacto direto sobre a sua atividade catalítica, porque uma maior área superficial normalmente caracteriza um maior local básico e corresponde fortemente a um maior rendimento de biodiesel (ROSCHAT, 2008).

De acordo com a tabela 4.3 é possível observar que a área superficial do catalisador aumenta do primeiro dia ao segundo dia, entretanto, a continuação da tendência é a diminuição da área superficial a partir do segundo dia após a calcinação.

Tabela 4.3 - Área superficial e volume dos poros do catalisador em diferentes dias a partir da calcinação.

Amostra	Área Superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume dos poros ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
CD1	11,08	0,0486
CD2	19,85	0,0801
CD3	11,91	0,0598
CD4	10,92	0,0528
CD15	06,08	0,0406

Fonte: O autor.

Relacionado o resultado da área superficial do BET, com DRX, TG e ganho de massa, é possível afirmar que quando o CaO começa a reagir com a umidade para formar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a área superficial e o volume dos poros aumenta. No entanto, quando o  $\text{CaCO}_3$ , formado pela reação com  $\text{CO}_2$  do ambiente, começa a se tornar o composto majoritário do sólido catalítico, a sua área superficial começa a diminuir. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Kouzu e colaboradores, o qual mostra que o tamanho da área superficial segue essa mesma ordem:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3$  (TANABE, 1985).

A redução das áreas superficiais do catalisador óxido não é desejada, uma vez que o processo catalítico é um fenômeno de superfície e, em teoria, quanto maior a área de superfície, maior a reatividade. No entanto, a atividade também depende da presença dos sítios ativos na superfície (LIMA-CORRÊA et al., 2018) que pode ser estimada através de força básica.

#### 4.3.7. Força básica

O estudo de força da basicidade nessa pesquisa ocorreu de forma qualitativa pelo método de Hammett. Os resultados obtidos entre as amostras CD1, CD2, CD3 e CD4 apresentaram viragem de coloração nos indicadores fenolftaleína e indico carmim, mas não apresentaram viragem de coloração no indicador 4-nitroanilina, demonstrando que as forças básicas dessas amostras estão entre  $12,2 < \text{H}_- < 18,4$ . Já para a amostra CD15 a força básica

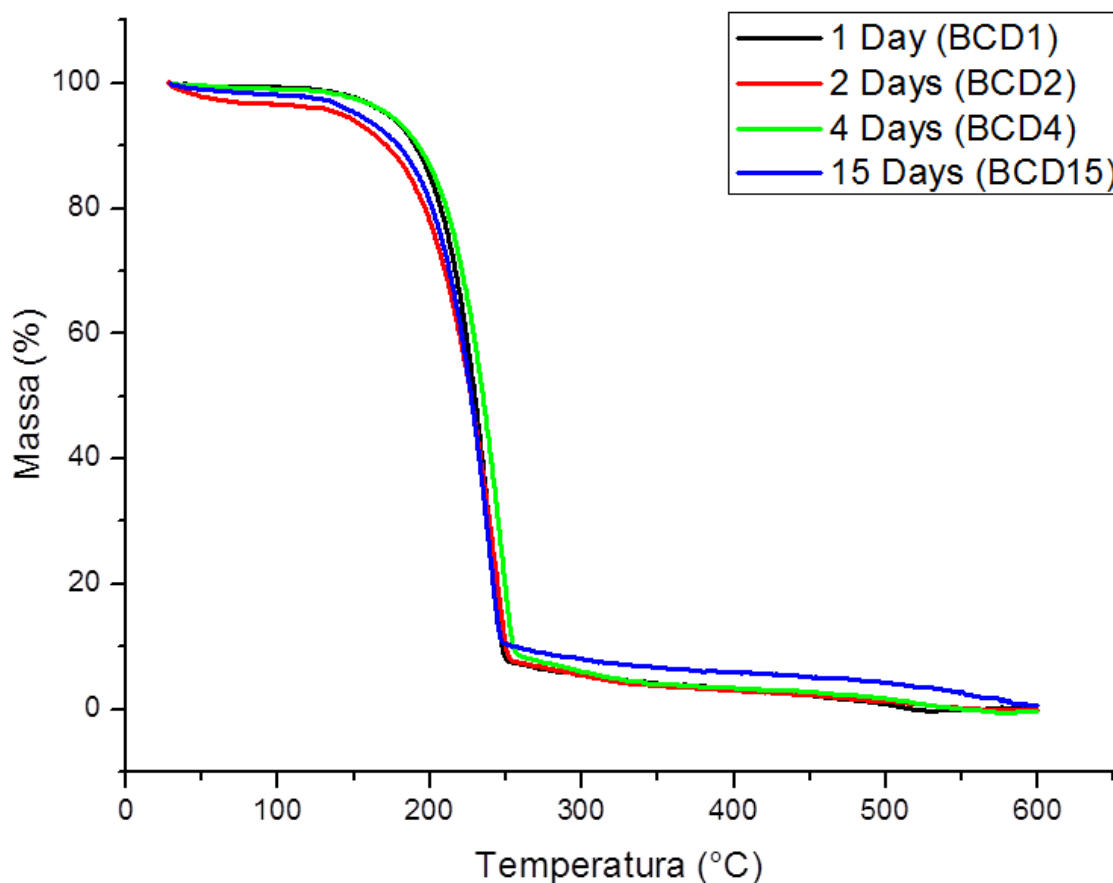
ficou entre  $9,8 < H_1 < 12,2$ , apresentando apenas a viragem de coloração da fenolftaleína. No entanto, para as amostras dos dias CD1, CD2, CD3 e CD4 a cor de viragem do indicador indico carmim foi verde, mostrando assim, que essas amostras apresentam valores de força básica próximos de  $12,2 H_1$ .

Desta forma, é possível afirmar que as amostras não apresentam qualitativamente uma variação significativa da força básica, mesmo apresentando uma significativa mudança da composição química, morfológica e estrutural do sólido catalítico. De acordo com a definição de Tanabe (1985), essas amostras de catalisadores sólidos podem ser consideradas como uma base forte.

#### **4.3.8. Estudo termogravimétrico (TG) do biodiesel**

O estudo das amostras de biodiesel, catalisada pelo ovo de galinha em diferentes dias após a calcinação, foi realizada a partir do catalisador envelhecido em 1, 2, 3, 4, e 15 dias. No entanto, a reação de transesterificação do dia 3 teve erros no procedimento experimental. Descartando a amostra antes mesmo do término da reação pelo tempo estipulado. Dessa forma, o estudo da estabilidade térmica das curvas termogravimétricas foi realizado nas amostras: BCD1, BCD2, BCD4 e BCD15 (figura 4.6). As quais apresentam dois eventos de decomposição térmica, a primeira de aproximadamente  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a segunda de cerca de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A figura 4.6 também mostra que as temperaturas dos eventos térmicos de decomposição, variaram muito pouco de amostra para amostra de biodiesel.

Figura 4.6 - Curvas termogravimétricas das amostras de biodiesel catalisadas pelas cascas de ovo de galinha após diferentes dias de calcinação.



Fonte: O autor.

A Termogravimetria também fornece informações relevantes para a conversão do óleo em biodiesel, uma vez que os triacilglicéridos decompõem-se em temperaturas bem mais elevadas, em comparação a aquil ester de ácido graxo que tendem a volatilizar e se decompor a temperaturas inferiores (SADROLHOSSEINI et al., 2011).

O primeiro evento de decomposição térmica é atribuído à concentração de biodiesel presente na amostra, já a concentração do segundo evento térmico é atribuída ao óleo de soja remanescente na reação da transesterificação. Essa diferença na temperatura dos eventos de decomposição acontece porque a massa molar média dos compostos de triacilglicérideos é mais elevada que a dos aquil ester que compõe o biodiesel aumentando significativamente as forças das interações intermoleculares (SOUSA et al., 2013).

Analisando de forma comparativa as curvas termogravimétricas entre as amostras BCD1 e BCD15, é possível observar que ocorreu uma pequena diminuição da variação de

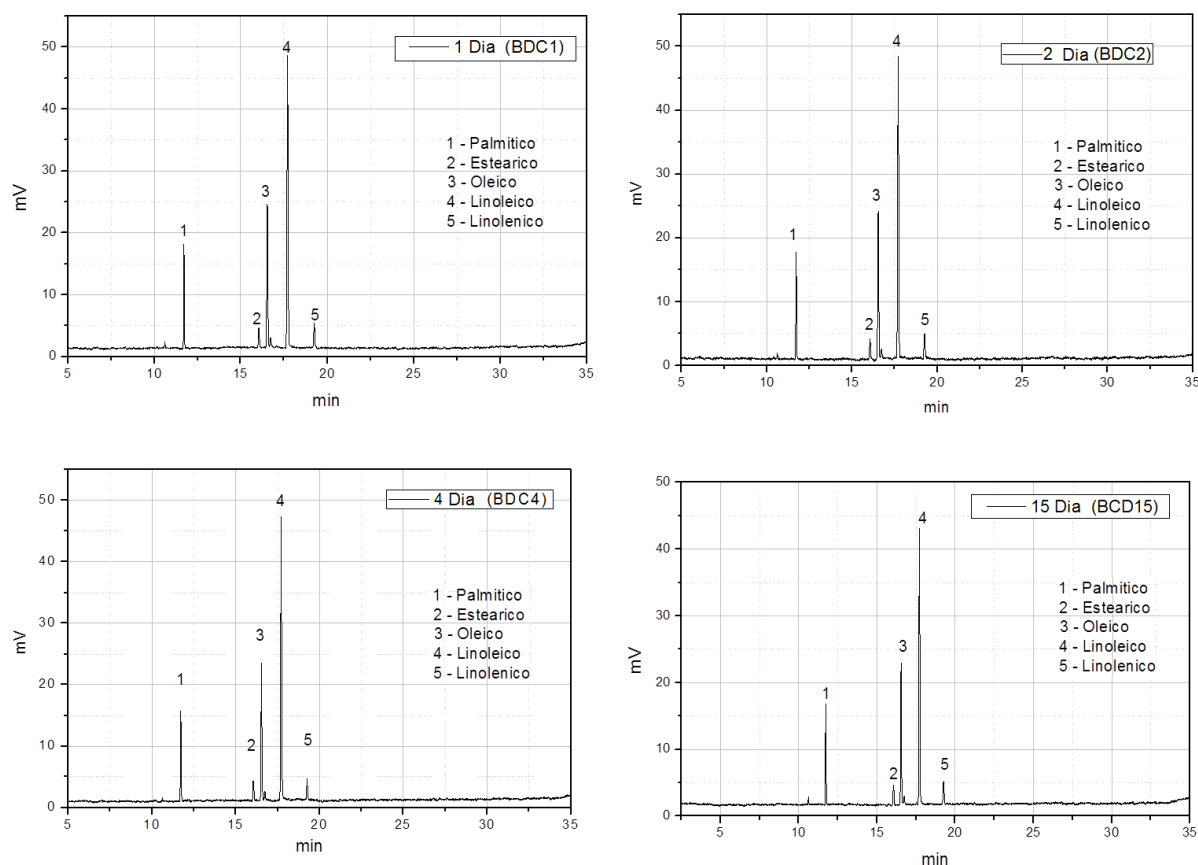
massa no primeiro evento de decomposição térmica, que apresentou as variações de temperaturas entre 114,0 °C a 251,6 °C, com  $\Delta m_1 = 91,79\%$  para a amostra BCD1. E 111,1 °C a 249,9 °C, com  $\Delta m_1 = 87,62\%$  para a amostra BCD15. Dessa forma, os resultados indicam que a concentração de biodiesel nas diferentes amostras, praticamente não variou com a utilização dos catalisadores sólidos calcinados em intervalos de diferentes dias, com diferentes concentrações de CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>.

Para confirmar estes resultados de tendência de conversão, apresentado pela termogravimetria, foi necessário fazer uma análise de cromatografia gasosa, técnica mais utilizada para analisar a concentração de alquil éster de ácido graxos em uma amostra após a transesterificação.

#### **4.3.9. Cromatografia Gasosa (CG)**

O biodiesel obtido na reação de transesterificação apresenta os seguintes ácidos graxos: Oleico, linoleico, linolênico, palmítico e Esteárico (Figura 4.7), os quais são predominantes na composição do óleo de soja os ácidos graxos insaturados. Esses tipos de ácidos graxos são bastante suscetíveis à oxidação, pois a insaturação age como ponto de entrada para ação do oxigênio (FARIAS et al., 2016).

Figura 4.7 – Cromatograma das amostras de biodiesel BCD1, BCD2, BCD4 e BCD15.

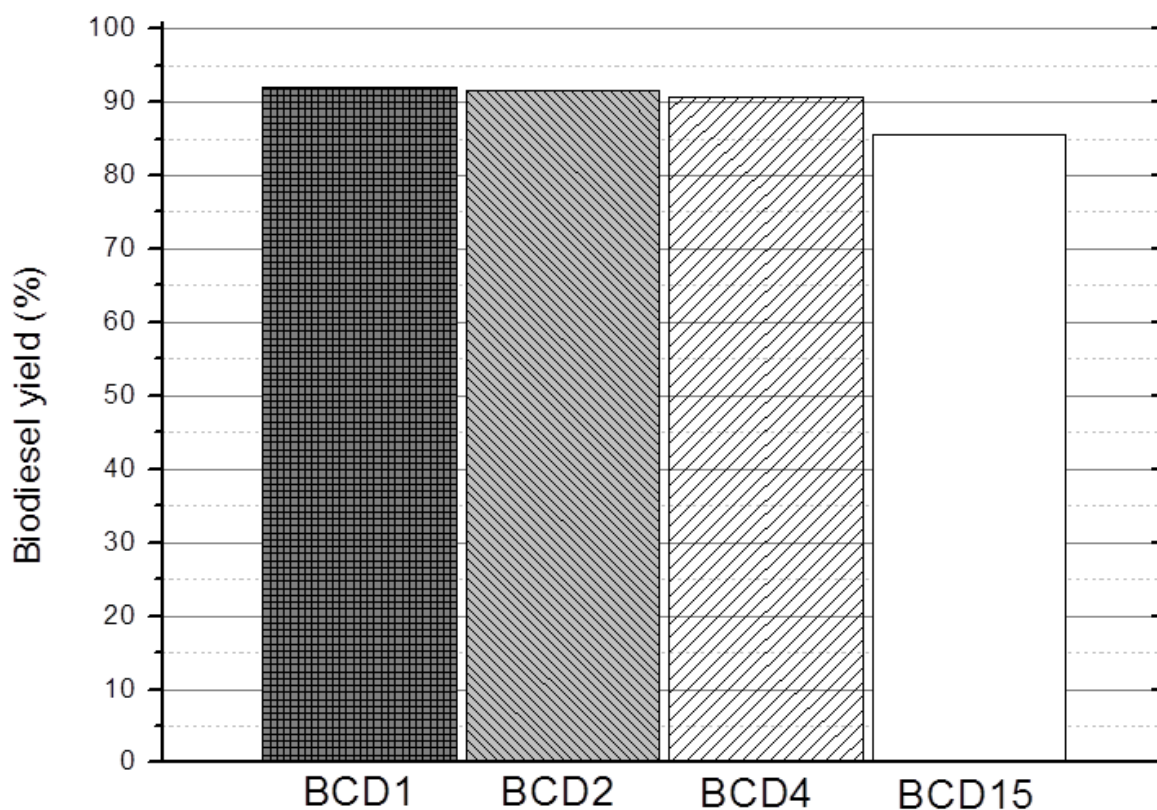


Fonte: O autor.

O rendimento foi determinado pela cromatografia gasosa. Todas as amostras mostraram resultados bastante próximos, variando entre 92,89% a 85,48%.

A amostra BCD1 apresentou o maior rendimento (Figura 4.8), entretanto, os valores percentuais referentes às conversões das outras amostras (BCD2, BCD4 e BCD15) foram bastante próximos, indicando que não ocorreu uma mudança expressiva na capacidade catalítica da casca de ovo calcinado em diferentes dias de envelhecimento, embora tenham ocorrido mudanças significativas na composição química desse sólido catalítico, conforme os resultados da TG, CD1 continha um pouco mais de 2% de  $\text{CaCO}_3$ , ficando com aproximadamente 68% no décimo quinto dia após a calcinação (CD15).

Figura 4.8 – Rendimento do biodiesel na reação de transesterificação.



Fonte: O autor.

Kouzu e colaboradores estudaram a capacidade catalítica do  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. De acordo com os seus resultados, o  $\text{CaO}$  obteve 93% de rendimento de ésteres. Entretanto, o  $\text{Ca(OH)}_2$  e o  $\text{CaCO}_3$  obtiveram apenas 12% e 0% respectivamente (KOUZU et al., 2008). Comparando os resultados de Kouzu com este trabalho, é possível afirmar que para a reação de transesterificação, a ordem da capacidade catalítica entre os sólidos são as mesmas em ambos os trabalhos ( $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 > \text{CaCO}_3$ ). Mas a capacidade catalítica em relação aos valores percentuais do rendimento é discrepante em relação aos sólidos  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . Para este trabalho, o  $\text{CaO}$  vai absorvendo umidade e  $\text{CO}_2$  do ambiente, e sua composição química vai mudando para  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ . Essa mudança da composição química do sólido diminui muito pouco a capacidade catalítica, diferente do que sugere a pesquisa de Kouzu. Entretanto, vale salientar que os procedimentos experimentais empregados nesse trabalho foram bastante diferentes, tanto para obtenção dos sólidos catalíticos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaCO}_3$ ) como para a reação de transesterificação que foi realizada apenas com tempo de 1 hora.

Arzamendi et al. (2008) também compararam a atividade catalítica desses sólidos, eles conseguiram uma conversão acima de 60% para  $\text{Ca(OH)}_2$  comercial, utilizando 1% da

amostra com tempo de reação de 24 horas. Mas quando eles utilizaram tempo de reação igual ou inferior a 7 horas, não conseguiram obter o rendimento maior de 10%.

Kouzu et al. (2008) obteve  $\text{CaCO}_3$  do calcário pulverizado e o  $\text{Ca(OH)}_2$  foi preparado por hidratação de  $\text{CaO}$  em um fluxo de gás de hélio úmido. Já Arzamendi et al. (2008) utilizou  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  comerciais para a reação de transesterificação, ambas pesquisas apresentaram baixas conversões de ésteres para esses dois compostos. No entanto, Reyero e colaboradores realizaram um estudo catalítico com  $\text{CaO}$  envelhecido por 30 dias após a calcinação as casca de ovo de galinha (tempo suficiente para que a concentração de  $\text{CaCO}_3$  fosse majoritária e de  $\text{CaO}$  seja minoritária). Eles obtiveram uma conversão de 65% de éster em uma reação de transesterificação com óleo de girassol, realizada a  $60^\circ\text{C}$ , razão molar metanol/óleo 12:1, 2% de catalisador, com tempo de 400 minutos (REYERO, 2015). Esses resultados demonstram que a capacidade catalítica do  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  são significativamente maiores quando são formados a partir da reidratação e carbonatação espontânea pela atmosfera. Essa afirmação pode ser confirmada a partir dos resultados de força básica e de área superficial, os quais apresentam resultados característicos de bons catalisadores em todas as amostras sólidas.

A segunda razão pela pouca variação da perda da capacidade catalítica, com tempo de envelhecimento da amostra sólida após a calcinação, está relacionada ao processo. Antes do início da reação de transesterificação, foi realizada inicialmente uma mistura entre o sólido catalítico e o metanol por um período de 20 minutos, em agitação magnética, essa mistura inicial antes da transesterificação provocou uma reação do  $\text{CaO}$  com metanol, formando o  $\text{Ca(OCH}_3)_2$  o qual exibe uma atividade catalítica maior que  $\text{CaO}$ . Em seguida, o óleo é transesterificado por  $\text{Ca(OCH}_3)_2$  para produzir ésteres e glicerina como subprodutos. A glicerina produzida reage com  $\text{CaO}$  formando um complexo  $\text{CaO}$ -glicerina. Como este complexo  $\text{CaO}$ -glicerina também exibe uma alta atividade de catalítica, a reação avança mais e gera mais glicerina. Este processo, denominado de ativação do  $\text{CaO}$ , se repete e acelera ainda mais a reação de transesterificação (KAWASHIMA et al., 2009). Outro fator importante é que o metanol é eficaz na remoção de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  formados na superfície do catalisador após o envelhecimento (REYERO, 2015), ocasionando com que esse processo inicial da mistura entre o sólido catalítico e metano recupere a maior parte da atividade catalítica intrínseca desenvolvida pelas amostras recém-calcinadas.

#### 4.4. Conclusão

Os resultados desse trabalho demonstram que o sólido catalítico empregado nessa pesquisa é constituído de 99% de CaO. Este sólido reage facilmente com a umidade do ambiente formando  $\text{Ca(OH)}_2$  e mais lentamente com  $\text{CO}_2$  formando  $\text{CaCO}_3$ , tais processos são denominados respectivamente de reidratação e carbonatação.

Quando o sólido catalítico entra nos processos de reidratação e carbonatação, sua estrutura muda da fase cristalina para amorfa, como também adquire a morfologia rugosa. Sua área de superficial aumenta na formação de  $\text{Ca(OH)}_2$  e diminui a medida que o  $\text{CaCO}_3$  se torna o composto majoritário.

Em todas as amostras, o resultado da força básica foi superior a 9,8 caracterizando uma base forte e a presença de sítios ativos na superfície, que justifica a pouca diminuição da atividade catalítica do sólido depois de 15 dias após a calcinação. Outro aspecto que justifica este resultado foi a mistura inicial realizado entre o metanol e o sólido catalítico, o qual foi formado  $\text{Ca(OCH}_3)_2$  um composto que apresenta características mais catalíticas que CaO, causando um processo chamado de ativação do CaO. E também, a presença de metanol promove a remoção de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  formados na superfície do catalisador após o envelhecimento

Assim, é possível afirmar que os processos de reidratação e carbonatação alteram a composição química, morfológica e estrutura do sólido catalítico, mas tais mudanças não afetaram de forma significativa a capacidade catalítica, principalmente quando o procedimento experimental para reação de transesterificação é iniciado com a mistura entre metanol e o CaO.

#### 4.5. Referências

Antzara, A.; Heracleo, E.; Lemonidou, A.; usImproving the stability of synthetic CaO-based  $\text{CO}_2$  sorbents by structural promoters. **Applied Energy**, v.156, p.331–343, 2015.

Arzamendi, G.; Arguiñarenal, E.; Zabala, C.; Gandia, S. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, v. 133–135 p. 305–313, 2008.

Bang, J.; Lee, Y.; Song, K.; Chae, S.; CO<sub>2</sub> Mineralization Using Brine Discharged from a Seawater Desalination Plant. **Minerals**, v.7:207, p.1-12, 2017.

Boey, P.; Maniam, G.; Hamid, A.; Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. **Chemical Engineering Journal**. v.168, p.15–22, 2011.

Boronat, T.; Fombuena, V.; Garcia-Sanoguer, D.; Sanchez-Nacher, D.; Balart, R.; Development of a biocomposite based on green polyethylene biopolymer and eggshell. **Materials & Design**, v.68, p.177-185, 2015.

Eletta, O.; Ajayi, O.; Ogunleye, O.; Akpan, I.; Adsorption of cyanide from aqueous solution using calcinated eggshells: Equilibrium and optimisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v.4, p.1367-1375. 2016.

Farias, A.; Conceição, M.; Cavalcanti, E.; Melo, M.; Santos, I.; Souza, A.; Analysis of soybean biodiesel additive with different formulations of oils and fats. **J Therm Anal Calorim**, v.123, p.2121–2127, 2016.

Fazal, M.; Suhaila, R.; Haseeb, A.; Rubaiee, S.; Sustainability of additive-doped biodiesel: Analysis of its aggressiveness toward metal corrosion. **Journal of Cleaner Production**, v.181, p.508-516, 2018.

Hernández-Montelongo, R.; García-Sandoval, J.; González-Álvarez, A.; Dochain, D.; Aguilar-Garnica, E.; Biodiesel production in a continuous packed bed reactor with recycle: A modeling approach for an esterification system. **Renewable Energy**, v.116, p.857-865, 2018.

Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K.; Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.100, p.696–700, 2009.

Kouzu, M.; Fujimori, A.; Suzuki, T.; Koshi, K.; Moriyasu, H.; Industrial feasibility of powdery CaO catalyst for production of biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v.165, p.94–101, 2017.

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

Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J.; Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, p. 2798–2806, 2008.

Kumagai S, Yamasaki, R.; Kameda, T.; Saito, Y.; Watanabe, A.; Watanabe, C.; Teramae, N.; Yoshioka, T.; Aromatic hydrocarbon selectivity as a function of CaO basicity and aging during CaO-catalyzed PET pyrolysis using tandem  $\mu$ -reactor-GC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p.169–173, 2018.

Landolt-Börnstein; Calcium oxide (CaO) Debye temperature, heat capacity, density, melting and boiling points, hardness. **Springer Nature**. 1969.

Lima-Corrêa, R.; Castro, C.; Assaf, J.; Lithium containing MgAl mixed oxides obtained from sol-gel hydrotalcite for transesterification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.35, n.01, p.189–195, 2018.

Liu, H.; Ma, X.; Li, B.; Chen, L.; Wang, Z.; Wang, J.; Combustion and emission characteristics of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel and PODE/biodiesel fuel blends. **Fuel**, v.209, p.62-68, 2017.

Mansir, N.; Siow, H.; Rashid, U.; Saiman, I.; Tan, Y.; Alsultan, A.; Taufiq-Yap, Y.; Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.82 p.3645–3655, 2018.

Mansir, N.; Teo, H.; Ibrahim, M.; Hin, T.; Synthesis and application of waste egg shell derived CaO supported W-Mo mixed oxide catalysts for FAME production from waste cooking oil: Effect of stoichiometry. **Energy Conversion and Management**, v.151, p.216–226, 2017.

Marinković, D.; Avramović, J.; Stanković, M.; Stamenković, O.; Jovanović, D.; Veljković, V.; Energy Synthesis and characterization of spherically-shaped CaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its application in biodiesel production. **Conversion and Management**, v.144, p.399–413, 2017.

Nagabhushana, K.; Loksha, H.; Reddy, S.; Prakash, D.; Veerabhadraswamy, D.; Bhagyalakshmi, H.; Jayaramaiah, J.; Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. **Radiation Physics and Chemistry**, v.138, p.54–59, 2017.

Nikulshina, V.; Hirsch, D.; Mazzotti, M.; Steinfeld, A.; CO<sub>2</sub> capture from air and co-production of H<sub>2</sub> via the Ca(OH)<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> cycle using concentrated solar power–Thermodynamic analysis. **Energy**. v. 311, p.715–1725, 2006.

Obermeier, J.; Sakellariou, K.; Tsongidis, N.; Baciú, D.; Charalambopoulou, G.; Steriotis, T.; Müller, K.; Karagiannakis, G.; Konstandopoulos, A.; Stubos, A.; Arlt, W.; Material development and assessment of an energy storage concept based on the CaO-looping process. **Solar Energy**. v.150, p.298–309, 2017.

Reyero, I.; Issues concerning the use of renewable Ca-based solids as transesterification catalysts. **Fuel**, v.158, p.558–564, 2015.

Reyero, I.; Arzamendi, G.; Gandía, L.; Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. **Chemical Engineering Research and Design**, v.92, p.1519–1530, 2014.

Roschat, W.; Catalytic performance enhancement of CaO by hydration-dehydration process for biodiesel production at room temperature. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p.1-7, 2008.

Sadrolhosseini, A.; Moxsin, M.; Nang, H.; Norozi, M.; Yunus, M.; Zakaria, A.; Physical Properties of Normal Grade Biodiesel and Winter Grade Biodiesel, **Int. J. Mol. Sc.**; v.11, p.2100-2111, 2011.

Sánchez, M.; Kinetics of Jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v.262, p.640–647, 2015.

Santos, T.; Gomes, J.; Puna, J.; Liquid-liquid equilibrium for ternary system containing biodiesel, methanol and water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.212, p.984-990, 2018.

Sakthivel R.; Ramesh, K.; Purnachandran, R.; Shameer, M.; A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.3:82 p.2970-2992, 2018.

Shan, R.; Chen, G.; Yan, B.; Shi, J.; Liu, C.; Porous CaO-based catalyst derived from PSS-induced mineralization for biodiesel production enhancement. **Energy Conversion and Management**, v.106, p.405–413, 2015.

Sing, K.; Haul, R.; Pierotti, R.; Siemieniowska. T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v.57, p.603-619, 1985.

Sousa, F.; Pasa, V.; Luciano, M.; Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). **Fuel Processing Technology**, v.109, p.133–140, 2013.

Tanabe, K.; Imelik, B.; Em Catálise por Ácidos e Base., eds ; **Elsevier**: Amsterdam, 1985.

Thapa, S.; Indrawan, N.; Bhoi, P.; An overview on fuel properties and prospects of Jatropha biodiesel as fuel for engines. **Environmental Technology & Innovation**, v.9, p.210-119, 2018.

Ventura, M.; Deus, W.; Silva, R.; Andrade, L.; Lima, S.; Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends by using the near-near-infrared thermal lens spectroscopy. **Fuel**, v.212, p.309-314, 2018.

Yan, B.; Ying, Z.; Yi, C.; Rui, S.; Chao, M.; Ye, L.; The utilization of hydroxyapatite-supported CaO-CeO<sub>2</sub> catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v.130, p.156–164, 2016.

---

---

## **CAPÍTULO 5**

Desenvolvimento e avaliação de catalisadores heterogêneos produzidos a partir da casca de ovo de galinha e diatomita.

---

---

## **DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PRODUZIDOS A PARTIR DA CASCA DE OVO DE GALINHA E DIATOMITA.**

### **5.1. Introdução**

Atualmente, os recursos dominantes para o fornecimento mundial de energia são petróleo bruto, carvão e gás. Reservas limitadas desses recursos gera preocupação em pesquisar combustíveis alternativos a partir de fontes renováveis. A maioria das energias renováveis tem vantagens ambientais em relação aos combustíveis convencionais, que são pontos adicionais para fortalecer o conceito de substituir os combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia (GEBREMARIAM et al., 2018).

Entre as energias renováveis, o biodiesel está mostrando uma alternativa viável ao diesel mineral. O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa que atendem aos padrões específicos. Ele é obtido normalmente pela reação de transesterificação (alcoólise) de triacilgliceróis de diferentes fontes biológicas renováveis, com excesso de metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, base ou enzima (VELJKOVIĆ et al., 2018).

Entretanto, a tecnologia convencional usada na produção industrial de biodiesel, emprega catalisadores homogêneos básicos na transesterificação de óleos refinados. Existem problemas associados ao uso dos catalisadores homogêneos que incluem custo de purificação do produto e os resíduos que são gerados. Em virtude desses e dos outros problemas, nos últimos anos, vem aumentando o interesse no campo dos catalisadores heterogêneos para exploração de sólidos adequados, econômicos e com alta atividade para a produção de biodiesel (TAKASE et al., 2018).

Estudos revelam que o catalisador heterogêneo pode fornecer maior rendimento quando comparado ao catalisador homogêneo, entretanto, mais estudos são necessários para investigar melhores condições de reação, como: temperatura, tempo de reação e relação molar entre álcool e óleo (LATCHUBUGATA et al., 2018).

O catalisador de base heterogênea pode ser obtido a partir de uma variedade de fontes de resíduos, como casca de ovo, que apresenta o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como o principal componente, que poderá ser convertido em óxido de cálcio e dióxido de carbono sob alta temperatura (TAN et al., 2015).

Pesquisas como Wei et al. (2009), Viriya-empikul et al. (2010), Jazie et al. (2013), Sharma et al. (2010), e Chen et al. (2014) mostraram que o CaO derivado de ovos de aves é um potencial catalisador no processo de transesterificação, visto que nelas foram obtidos rendimentos superiores a 92%. No entanto, a área superficial específica de CaO é geralmente pequena, também é fácil formação de gel em metanol, afetando a atividade do catalisador CaO. A taxa de reação é lenta à temperatura ambiente e geralmente requer 8–24 h para se obter alto rendimento usando CaO puro como catalisador (WU et al., 2013). Para melhorar a estabilidade do CaO na catálise heterogênea, alguns catalisadores compostos foram sintetizados incluindo óxidos mistos com MgO-CaO, e de CaO-ZnO (CHEN et al., 2015).

Albuquerque et al. (2016) usou na reação de transesterificação o CaO suportado em diferentes suportes silicosos comerciais: sílica pirogênica e dois materiais mesoporosos à base de sílica, MCM-41 e SBA-15. A maior conversão foi de 60% com 2 horas de reação. Apesar da conversão baixa houve uma melhora na estabilidade do CaO impedindo a lixiviação da fase ativa no metanol.

Já Samart et al. (2010), em condição otimizadas, usando um catalisador constituído de 15% Ca e sílica mesoporosa, produziu uma conversão de 95% em ésteres metílicos (FAME), empregando 5% de catalisador em relação ao peso do óleo, com uma temperatura de reação de 60 °C, durante 8 horas.

A diatomita é formada pelo acúmulo de uma frústula silicosa de diatomáceas, uma alga unicelular, flutuante livre ou anexada, pertencente à classe Bacillariophyceae do filo Chrysophyta. Depósitos de diatomita têm uma distribuição mundial e podem ser de origem doce ou marinha, antiga ou existente, e geralmente podem ser identificados no campo como sedimento cinza com baixa densidade específica que podem fornecer sílica dissolvida abundante (NÉRAUDEAU & CHARBONNIER, 2018).

Portanto, objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar catalisadores de baixo custo e altamente eficientes derivados da calcinação da casca de ovo de galinha e diatomita para a reação de transesterificação do óleo de soja.

## 5.2. Materiais e métodos

### 5.2.1. Matéria-Prima

Utilizou-se o óleo de soja, o álcool metílico da marca Neon e o óxido de cálcio, derivado da calcinação das cascas dos ovos brancos de galinha, obtidas em um estabelecimento comercial localizada na cidade de Natal-RN, Brasil.

A diatomita utilizada foi cedida pela empresa Diatomita Brasil Comércio e Minério LTDA.

### 5.2.2. Sínteses e Caracterizações dos Catalisadores Heterogêneos

As cascas dos ovos de galinha foram cuidadosamente lavadas com água corrente. Em seguida, enxaguadas com água destilada e posteriormente secas em uma estufa a temperatura de 70 °C por um período de 6 horas. Depois de secas, as cascas foram trituradas e maceradas, para facilitar a calcinação.

As amostras de casca de ovo de galinha foram calcinadas em temperaturas 800 °C, tempo 160 minutos e taxa de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . A amostra calcinada foi dividida em duas partes iguais, uma foi armazenada em um frasco que isolava o material do ar atmosférico (CaO). E a outra foi misturada com a diatomita, pelo método de impregnação úmida.

Para realização do método de impregnação úmida, inicialmente foi misturada, em agitação magnética, 5g de diatomita em uma 250 mL de água deionizada. Depois de 10 minutos, foi adicionado 5g de CaO na mistura em agitação magnética constante a 500 rpm, durante 4 horas em temperatura ambiente. A mistura foi envelhecida durante 24 h para a formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  precipitado. O excesso de água foi removido na estufa a 105 °C durante 24 h. O sólido remanescente foi depois calcinado a 800 °C durante 240 minutos, para preparar o catalisador suportado com diatomita, denominado de DiaCaO. O catalisador foi retirado do mufla a 125 °C e armazenado em um frasco isolante. Em seguida as amostras CaO e DiaCaO foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), transformada de Fourier no infravermelho (FTIR), microscopia electrónica de varrimento (MEV), Área Superficial do BET e espectro da fluorescência de raio X (FRX).

As análises de difração de raios X foram realizadas em um aparelho eco D8 ADVANCE da Bruker. Foi empregado um ânodo de cobre, com comprimento de onda

correspondente  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , por meio de um monocromador de grafite, fenda (slit) de 1,00 mm, filtro do detector de Níquel. As medições foram concluídas no intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$  com uma taxa de varredura de  $0,2^\circ/\text{s}$ .

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio da marca Shimadzu modelo SSX 550 SuperScan. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono e, em seguida mineralizadas com ouro com o intuito de se obter condutividade elétrica o suficiente para evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra. Por fim, as amostras foram analisadas por meio de uso de um feixe de elétrons, obtidos a partir de um filamento de tungstênio. Utilizando um zoom de 1000 e 3000 mil vezes por cada amostra.

A área superficial de BET foi medida por adsorção de  $\text{N}_2$  realizada através do equipamento da marca Micromeritics, em temperatura do banho de análise de  $-194,30^\circ\text{C}$ , em um intervalo de equilíbrio de 30 segundo. O tratamento térmico ocorreu em fase de aquecimento sob rampa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , até  $300^\circ\text{C}$  por um período de 480 min.

Para determinação do teor de metais, o catalisador foi submetido à análise de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu EDX- 820. Para tal ensaio foram utilizados cerca de 300 mg.

### 5.2.3. Síntese e caracterização do biodiesel

Foram realizadas 9 reações de transesterificação para cada um dos catalisadores heterogêneos obtidos, variando os seguintes parâmetros: razão molar óleo/metanol (1:6, 1:9, 1:12, 1:15), quantidade de catalisador (1%, 2%, 4% e 6%), tempo de reação (1 hora, 2 horas e 3 horas). As reações ocorrem dentro de uma célula de equilíbrio, sob agitação magnética em rotação de 500 rpm, aquecida a  $65^\circ\text{C}$  com um banho termostatizado em refluxo. A célula de equilíbrio foi fechada por um condensador também em refluxo para garantir que não ocorresse evaporação do álcool durante o processo. A reação foi iniciada misturando o álcool e o catalisador por um período de 20 minutos e depois foi acrescentado o óleo.

Depois da reação concluída, a mistura foi colocada em tubos de ensaio e submetida à centrifugação, sob uma rotação de 1500 rpm, durante 20 minutos, para separar o catalisador, da parte líquida (glicerina e biodiesel formado). Processo de separação foi concluído no funil de decantação por um período de 24 horas, sendo o biodiesel a fase sobrenadante e a glicerina a fase decantada.

Após a separação das fases glicerina e biodiesel, esta última ainda passou por uma filtração a vácuo em filtro quantitativo para garantir que nenhum resíduo de catalisador interferisse nas análises do biodiesel.

A caracterização das amostras de biodiesel foi realizada através da Espectroscopia da Região do Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio (RMN  $H^1$ ) e Análise Termogravimétrica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de biodiesel e óleo de soja foram obtidos utilizando Espectrofotômetro marca BRUKER, modelo FT-IR VERTEX 70, suporte de amostra: ATR de mono reflexão com cristal de ZnSe na faixa de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e número de scans 16. Utilizou-se 0,2 mL de cada amostra de biodiesel.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um espectrômetro Varian Unity Plus de 300 MHz ou em um espectrômetro Varian URMNS de 400 MHz. Os deslocamentos químicos estão expressos em ppm (partes por milhão) em relação ao pico residual do clorofórmio (7,258 ppm) para os espectros de hidrogênio, em relação ao pico central do  $CDCl_3$  (77,0 ppm) para os espectros de carbono.

A quantidade de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) obtida através de transesterificação foi determinada pela termogravimetria, utilizando um aparelho DTG-60 marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de  $10\text{ °C/min}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $550\text{ °C}$ , em atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50\text{ mL/min}$ , cadinho de alumina. As análises foram realizadas com uma média de 5 mg da amostra. O rendimento de FAME foi previsto usando a equação (5.1), onde (W) é relativo ao primeiro evento de decomposição térmica.

$$\text{FAME (\%)} = 1,04 W + 2,12 \quad (5.1)$$

### 5.3. Resultados e discussão

#### 5.3.1. Fluorescência de Raio X (FRX)

Os resultados dos espectros de fluorescência de raios X são mostrados na Tabela 5.1, onde a casca do ovo branca de galinha calcinado possui mais de 99% de CaO na sua constituição. Já a diatomita utilizada nessa pesquisa é constituída por dezenas de elementos diferentes, sendo o  $SiO_2$  o composto predominante, com mais de 86% da sua composição.

Na literatura, independente do local ou espécie de galinha, a concentração de cálcio na casca do ovo é sempre majoritária, variando próximo a 98,2% (BORO et al., 2012). No entanto, a composição química da diatomita pode variar, dependendo do local onde é extraído o minério (ALYOSEF et al., 2014).

Tabela 5.1 - Composição química dos óxidos da diatomita e da calcinação da casca do ovo branca.

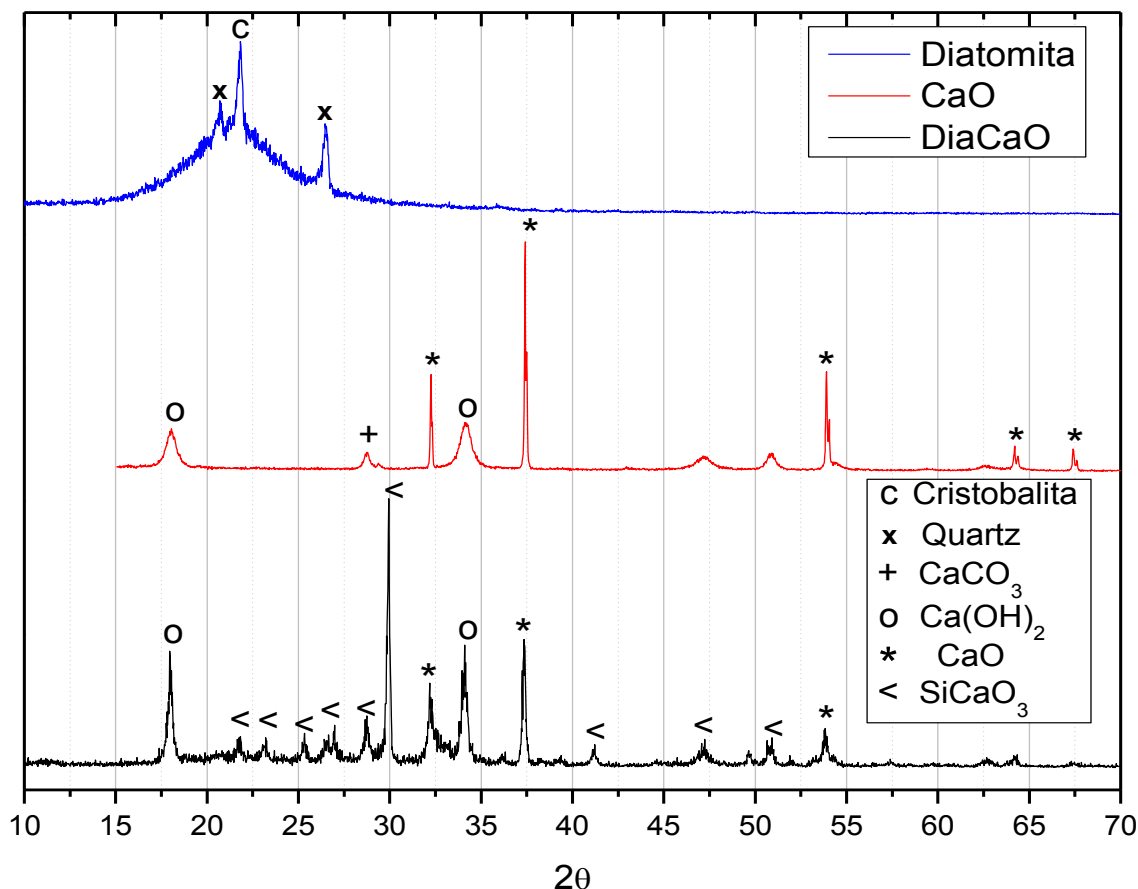
Composto	Diatomita	Casca do calcinado
SiO <sub>2</sub>	86,727 %	0,459 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,634 %	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,858%	
CaO	1,568 %	99,042 %
SO <sub>3</sub>	1,341 %	-
TiO <sub>2</sub>	1,297 %	-
K <sub>2</sub> O	0,220 %	-
Sc <sub>2</sub> O	0,149 %	-
MgO	0,121 %	0,499 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,085 %	-

Fonte: O autor.

### 5.3.2. Difração de raio X

As análises de difração de raios X (Figura 5.1) mostraram que os padrões das amostras de catalisadores CaO e DiaCaO, apresentaram uma grande diferença entre eles.

Figura – 5.1. DRX das amostras Diatomita, CaO e DiaCaO.



Fonte: O autor.

Os padrões de XRD mostram, nas duas amostras picos de difração a 32,19 °, 37,35 °, 53,84 °, 67,34 ° e 67,55 ° corresponde ao óxido de cálcio de fase cúbica (JCPDS: 4-777) com o grupo espacial Fm-3 m (NAGABHUSHANA et al., 2017). A calcinação foi bem sucedida para a formação de CaO.

As duas amostras também apresentam dois picos em 17,93 ° e 34,12 ° que correspondem ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) da fase hexagonal (JCPDS: 01-086-0174). Entretanto, a amostra de DiaCaO apresentam picos Ca(OH)<sub>2</sub> bem mais acentuados, mostrando que as condições de calcinação feitas após a impregnação úmida não foram totalmente eficiente para a obtenção de um novo composto.

A casca do ovo calcinada ainda apresentou um pequeno pico em 29,39 ° que caracterizam o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) pertencente à fase romboédrica (JCPDS n° 01-086-0174), e podem ser atribuídos à carbonatação através da absorção do CO<sub>2</sub> presente na atmosfera ou da calcinação incompleta (NAGABHUSHANA et al., 2017).

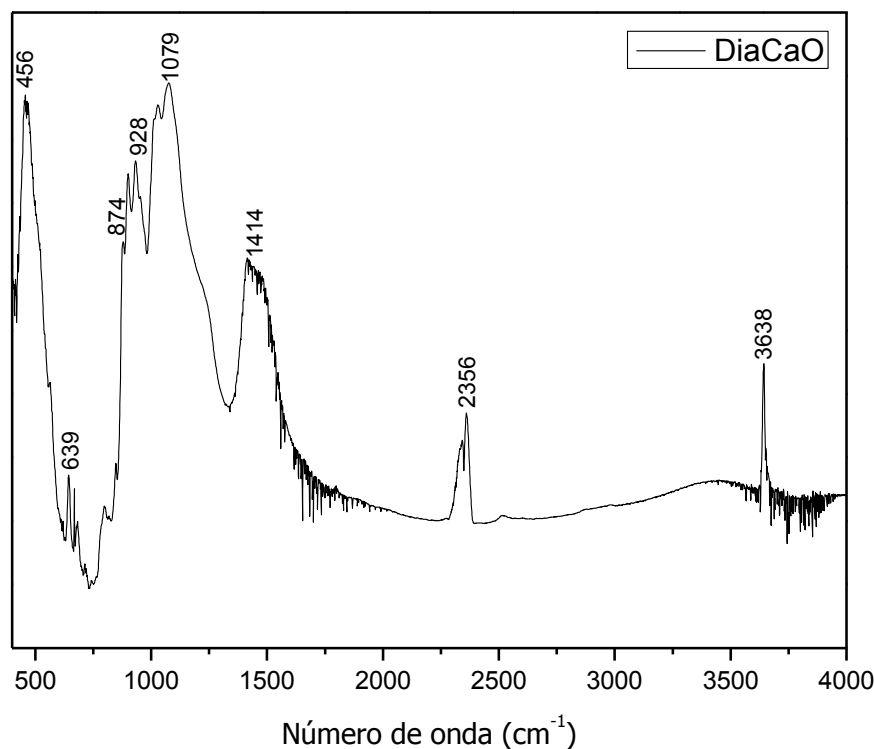
O padrão de picos de DRX para a diatomita foi caracterizado como  $\text{SiO}_2$  na forma de cristobalita em  $21,77^\circ$  e quartzo em  $20,72^\circ$  e  $26,44^\circ$  (NASCIMENTO et al., 2014).

O padrão de picos de DRX para a amostra DiaCaO foi caracterizado como wollastonita (JCPDS no. 01-073-1110) com fases mistas de  $\beta\text{-CaSiO}_3$  e  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (VICHAPHUND et al., 2011). Quando a calcinação ocorre em temperaturas acima de  $900^\circ\text{C}$  pode levar a maiores rendimentos de  $\beta\text{-CaSiO}_3$  e/ou  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (PUNTHARODA et al., 2013). Mostrando novamente que as condições de calcinação para síntese do sólido catalítico DiaCaO não foram ideais. Essas condições foram retirados do artigo Chen et al. (2015), no qual ele utilizou as cinzas da casca de arroz (rico em  $\text{SiO}_2$ ) no lugar da diatomita. Este processo utilizado na impregnação úmida e na calcinação não formou  $\text{CaSiO}_3$ , apenas uma pequena concentração de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (CHEN et al., 2015).

### 5.3.3. Espectroscopia de Infravermelhos para sólido catalítico

O espectros de IV da amostra de DiaCaO (Figura 5.2) apresenta a banda  $457\text{ cm}^{-1}$  e  $928\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação entre Si-O e  $1079\text{ cm}^{-1}$  característica de ligações do tipo Si-O-Si (TREZZA, 2007). Também apresenta a banda  $874\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação Si-O-Ca, mostrando que ocorreu ligação entre a diatomita e a casca de ovo calcinada (PUNTHARODA et al., 2013). Os espectros de FTIR mostraram a ocorrência de wollastonita e forneceram um padrão de FTIR similar ao da wollastonita natural (VAKALOVA et al., 2010).

Figura 5.2 - Espectro de absorção da amostra DiaCaO.

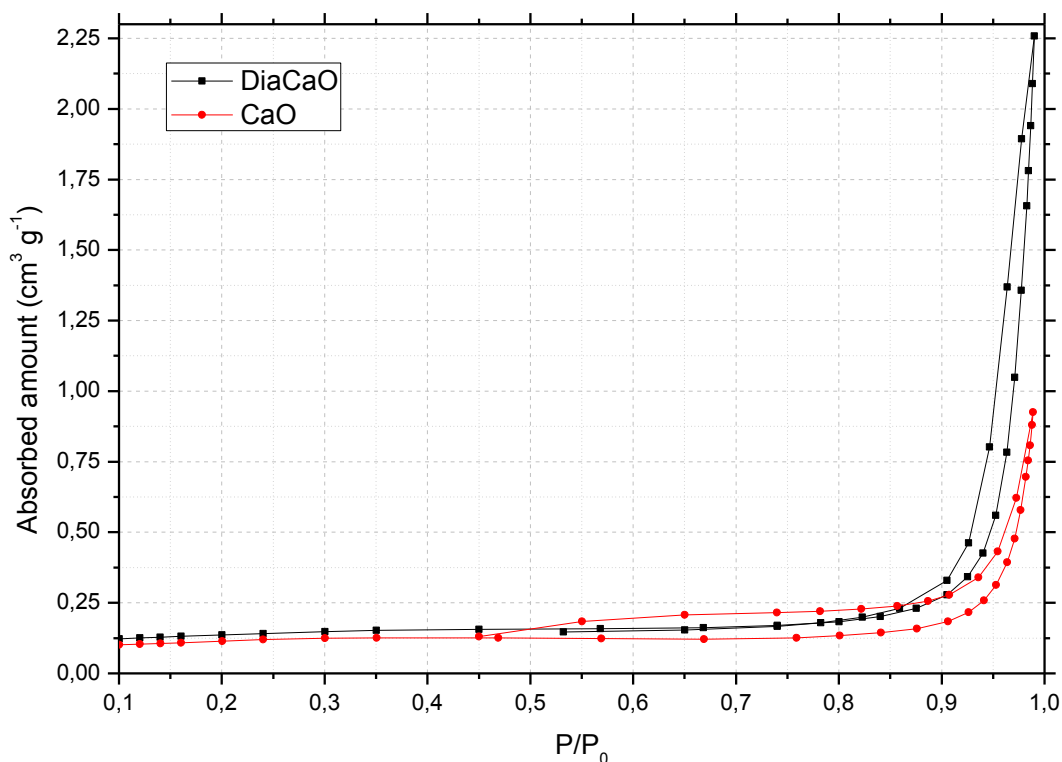


Fonte: O autor.

O aparecimento de uma banda de absorção no campo das linhas 3750-3500  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído a oscilações de valência de grupos OH, em hidróxido de cálcio (KHACHANI, et al., 2014). Indicando novamente que as condições de tempo e temperatura da calcinação não foram ideais.

#### 5.3.4. Isotermas de adsorção/dessorção de $\text{N}_2$

As isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a para CaO e DiaCaO são mostradas na Figura 5.3. Os catalisadores apresentaram formas isotérmicas semelhantes, classificadas como tipo IV, com um loop de histerese H3 para DiaCaO e H4 para CaO. Tais isotermas são típicas de sólidos contendo mesoporos (2-50 nm) (SING et al., 1985). A presença de mesoporos no catalisador é muito importante para um bom desempenho catalítico aplicado para a transesterificação de triacilglicerídeos. Visto que os poros grandes ajudam a difusão do reagente no sólido para alcançar os locais ativos (LIMA-CORRÊA et al., 2018).

Figura 5.3 – Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K dos sólidos catalíticos.

Fonte: O autor.

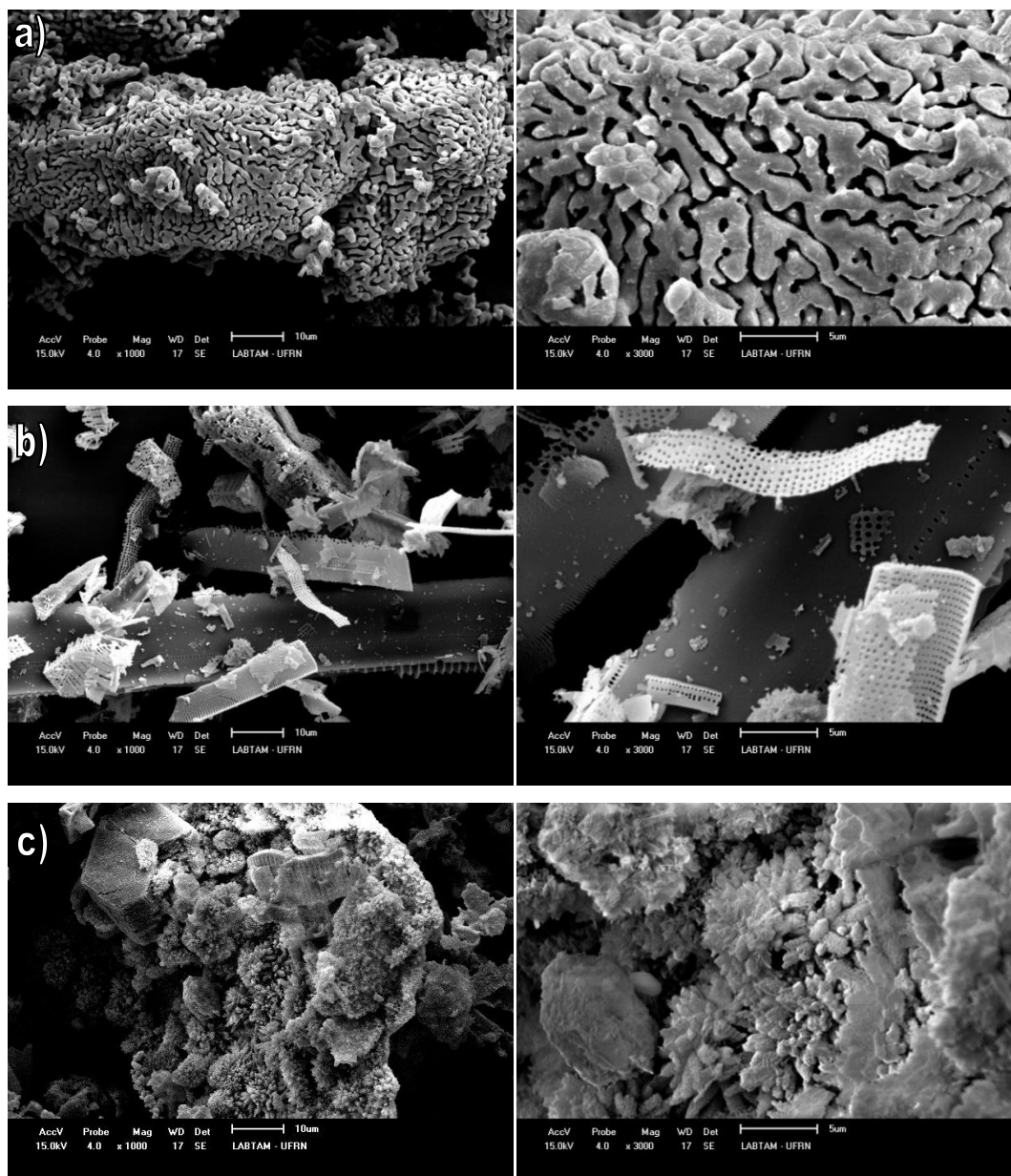
O Catalisador CaO apresentou uma área superficial de 2,0571 m<sup>2</sup>/g, já o DiaCaO apresentou um aumento na sua área superficial em comparação ao catalisador precursor, apresentando o valor 3,3192 m<sup>2</sup>/g. De acordo com a teoria, quanto maior a área de superfície, maior a reatividade (LIMA-CORRÊA et al., 2018). Assim pode-se caracterizar o DiaCaO como melhor catalisador. Entretanto, o CaO apresentou uma área de histerese maior em comparação com DiaCaO identificando uma maior quantidade de mesoporos. Dessa forma, os resultados obtidos pelo BET não indicam qual dos dois catalisadores apresenta o maior potencial catalítico.

### 5.3.5. Microscopia eletrônica de Varredura

O uso da microscopia eletrônica permite avaliar a morfologia (forma e dimensões das partículas). O CaO (figura 5.4-a) apresenta um estrutura semelhante ao conjunto de pequenas pedras de formatos diferentes, liso, sem pontas ou arestas como se fosse encaixadas umas nas outras, organizadas em morfologias tipo labirinto (OBERMEIER et al., 2017). Na figura 5.4-b, pode observar muito facilmente as estruturas da parede celular ou camada externa e porosa, das diatomáceas. Ela possui a forma irregular, de tamanho variado, o que

pode justificar a grande variação de compostos demonstrado no FRX. Na figura 5.4-c, é possível ver a formação de um material com a morfologia totalmente diferente do CaO e da diatomita. Ela apresenta uma estrutura irregular, tamanhos bem distintos e variados formatos. De acordo com os resultados do DRX e FTIR, a morfologia da figura 5.4-c representa  $\text{SiCaO}_3$  de wollastonita.

Figura 5.4 – MEV das amostras de: a) CaO, b) diatomita, c) DiaCaO.



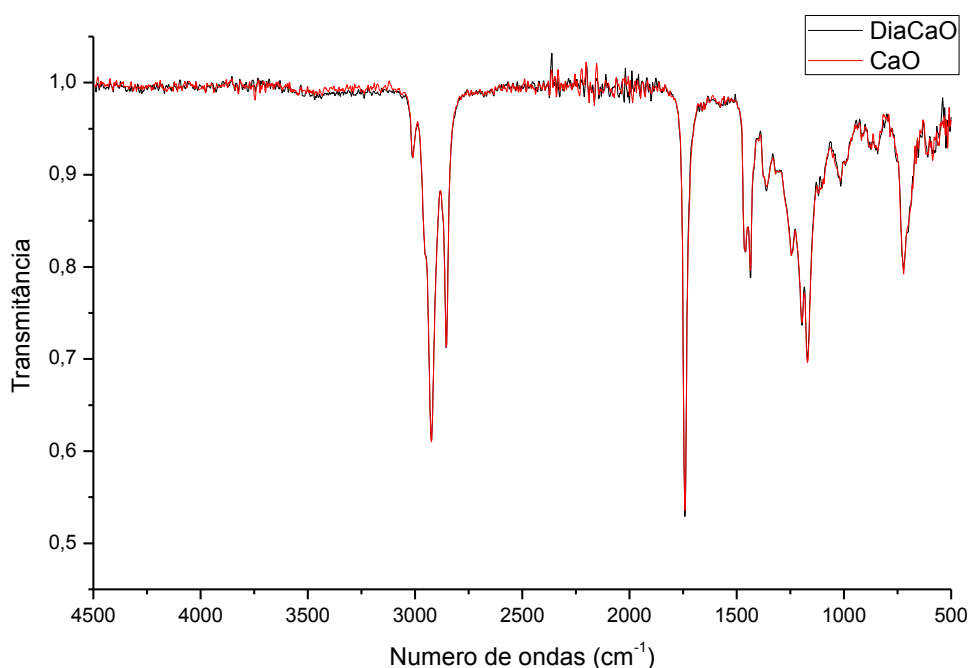
Fonte: O autor.

### 5.3.6. Caracterização do Biodiesel

A caracterização, por espectroscopia do infravermelho, foi realizada com duas amostras de biodiesel, produzidas nas mesmas condições de reação (Razão molar metanol/óleo 9:1, 6% catalisador e tempo de 3 horas), mas utilizando catalisadores diferentes: DiaCaO e CaO.

De acordo com a figura 5.5, as duas amostras de biodiesel apresentaram espectros bastaste semelhantes, ocorrendo sobreposição entre as bandas. Esse resultado demonstra que o mesmo produto foi obtido na reação de transesterificação, indicando desempenho catalítico equivalente entre os sólidos DiaCaO e CaO.

Figura 5.5 – Espectros de IV das amostras de biodiesel DiaCaO e CaO.

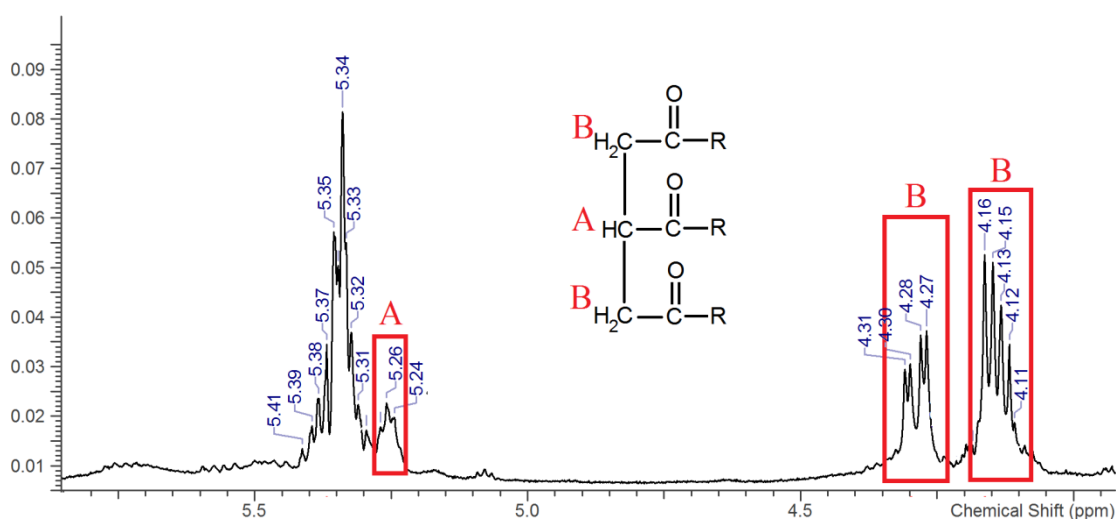


Fonte: O autor.

Os espectros da figura 5.5 apresentam bandas características da estrutura molecular de um éster metílico: estiramento simétrico =C-H em  $3010\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento C-H em  $2925\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento alifático C-H em  $2860\text{ cm}^{-1}$  para  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ ; estiramento de éster  $\nu$  (C=O) em  $1746\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento de C em  $1660\text{ cm}^{-1}$ ; deformação de  $\delta$ -CH<sub>2</sub> em  $1442\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento do grupo C(O=)-C em  $1220\text{ cm}^{-1}$ ; deformação  $-(\text{CH}_2)_n$  entre  $1100$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento plano CH<sub>2</sub> em  $754\text{ cm}^{-1}$  (SAMYN et al., 2015; GOMES et al., 2015).

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  também foram utilizados para a caracterização do biodiesel metílico. Eles permitem avaliar o teor residual de triacilglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos nos ésteres metílicos resultantes através dos picos localizados entre 4,1 e 4,3 ppm, que correspondente aos 4 hidrogênios metilênicos da sequência glicerídica ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ ). Já o pico do hidrogênio referente ao grupo metino da sequência glicerídica está localizado a 5,2 ppm, juntamente com os picos de hidrogênio das ligações duplas (RUSCHEL et al., 2016), como mostrada na figura 5.6, a qual apresenta um espectro do biodiesel CaO que obteve baixa conversão na reação de transesterificação em condições de reação 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora. Sua baixa conversão resultou nos picos 5,2, 4,3 e 4,1 ppm, característicos da sequência glicerídica.

Figura 5.6 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  entre 3,9 a 5,9 ppm da amostra de biodiesel de CaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.

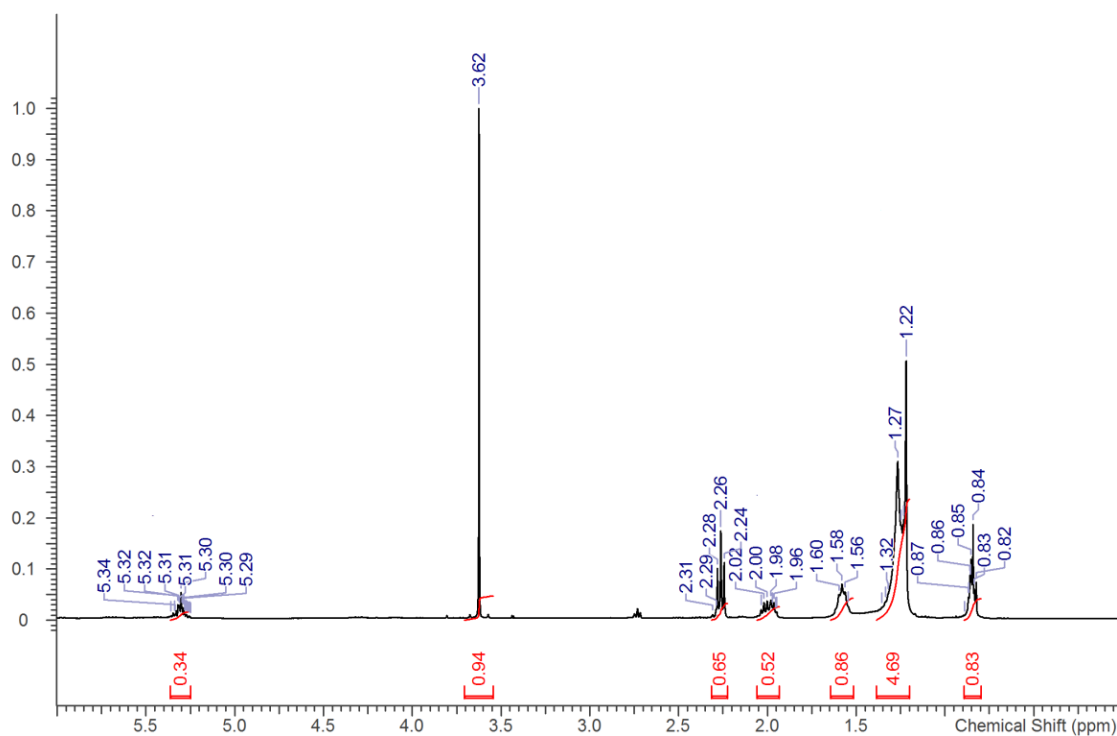


Fonte: O autor.

Também, para avaliar a conversão de óleos em ésteres metílicos de ácidos graxos, é observado o aparecimento do sinal a 3,6 ppm, que corresponde aos átomos de hidrogênio do grupo éster metílico ( $-\text{COOCH}_3$ ), indicando a formação de biodiesel.

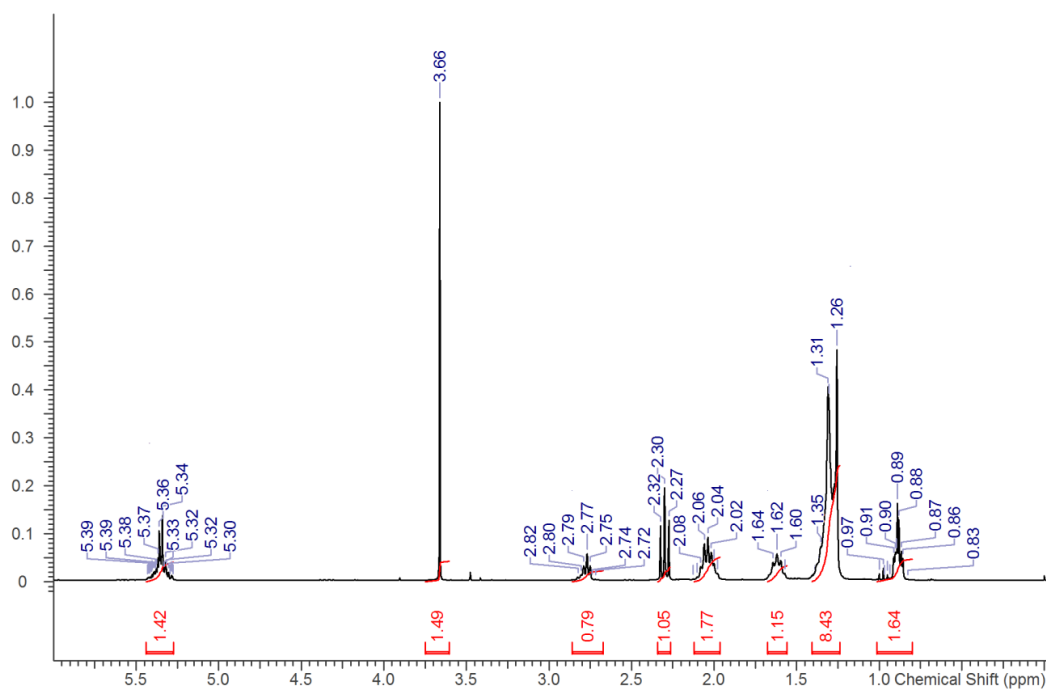
De acordo com as figuras 5.7 e 5.8, as amostras de biodiesel CaO e DiaCaO apresentaram o pico expressivo em 3,6 ppm, que caracteriza o biodiesel e não apresentaram picos em 5,2, 4,3 e 4,1 ppm, que são características de teor residual de triacilglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos. Caracterizando uma eficiente conversão do óleo de soja em éster metílico de ácido graxo.

Figura 5.7 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de biodiesel de DiaCaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.



Fonte: O autor.

Figura 5.8 – Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de biodiesel de CaO obtida nas condições de reação: 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e 1 hora.



Fonte: O autor.

Outros picos característicos são os multipletos em 0,9 ppm que corresponde ao hidrogênio do grupo metila e o tripleto em 2,3 ppm que corresponde o sinal de hidrogênio do grupo metileno adjacente ao grupo carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>), que são encontrados no biodiesel, no triacilglicerídeos e nos seus intermediários de reação (MELLO et al., 2008).

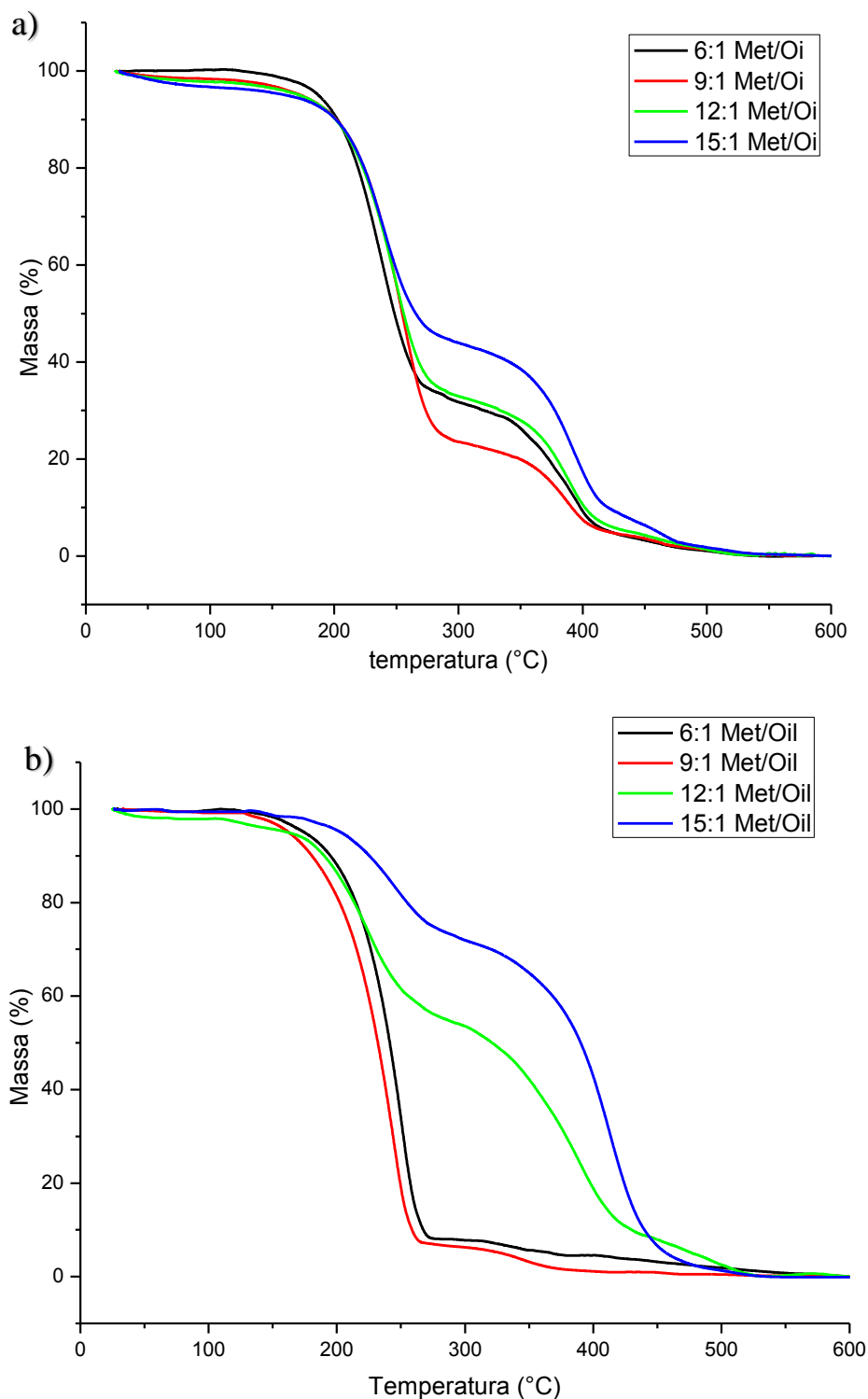
Dessa forma a conversão de FAME, a partir da comparação da integral do pico em 3,6 ppm do átomos de hidrogênio do grupo éster metílico, sobre a integral do pico de hidrogênio do grupo metileno adjacente ao grupo carbonila ( $\alpha$ -CH<sub>2</sub>) em 2,3 ppm (GUZATTO et al., 2011). Conforme a equação (1). As conversões em biodiesel foram 94,6% e 96,4%, para as amostras de biodiesel CaO e DiaCaO respectivamente, obtidas nas condições de reação, 9:1 metanol/óleo, 6% catalisador e tempo de 3 horas.

### **5.3.7. Influência nas condições da reação transesterificação.**

Além das características físico-químicas apresentadas pelo catalisador, o processo de transesterificação também é importante para obter um bom rendimento. A reação pode ser afetada por vários fatores, como: temperatura, tempo de reação, razão molar álcool/óleo e quantidade de catalisador empregado (AYODEJI et al., 2018).

Para comparação da capacidade catalítica DiaCaO, também foi realizado a transesterificação do CaO precursor, variando as condições de tempo, temperatura e percentual de catalisador (Figura 5.9).

Figura 5.9 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando a razão molar metanol/óleo. Tempo de reação 2 horas e 2% de catalisador: a) DiaCaO e b) CaO.

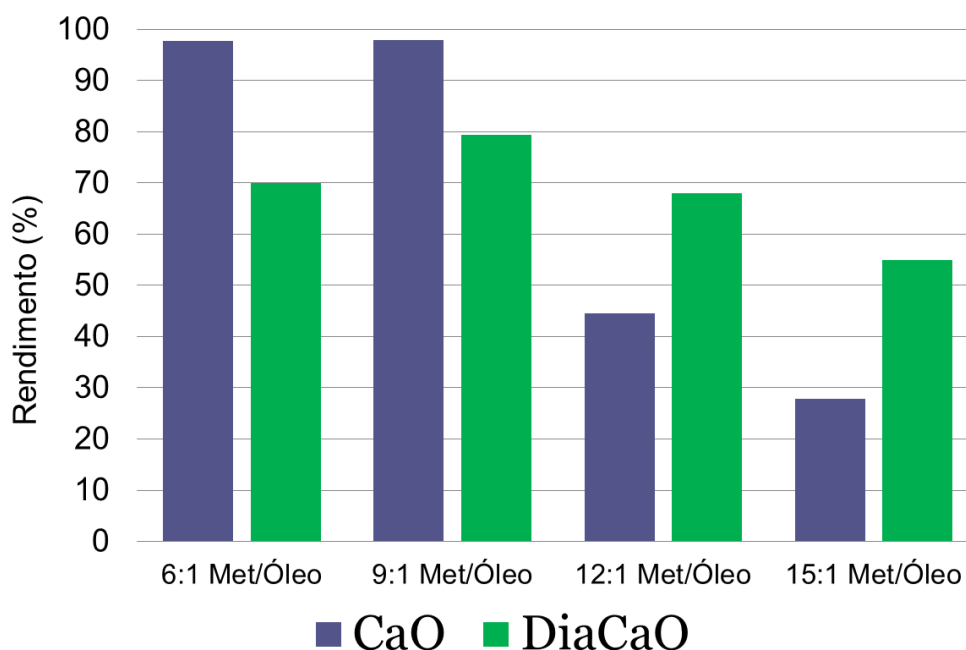


Fonte: O autor.

A avaliação do desempenho catalítico, na transesterificação em diferentes razões molares, ocorreu utilizando 2% de catalisador em duas horas de reação. Foi observado

comportamentos semelhantes entre os dois catalisadores analisados, ambos apresentaram melhor rendimento na razão molar 9:1 metanol/óleo, como também, a diminuição do rendimento com o aumento na quantidade de álcool utilizada na reação. Durante a transesterificação de óleo para biodiesel, o excesso de metanol é necessário para aumentar a taxa de reação e o rendimento de biodiesel. As conversões dos triacilglicerídeos para FAME ocorrem quando estes reagem com o local ativo do catalisador. Em um estágio molecular, os triacilglicerídeos são protonados no grupo carbonilo para formar o íon carbonatação, que pode sofrer uma reação para formar ésteres. No entanto, excesso de metanol pode inundar os sítios ativos que dificulta a protonação do triacilglicerídeos e consequentemente diminui o rendimento na reação de transesterificação (LI et al., 2010). Conforme os valores da Figura 5.10, verifica-se que os melhores rendimentos foram com CaO precursor, entretanto o DiaCaO apresentou uma maior estabilidade catalítica em relação a excesso de metanol utilizado na reação de transesterificação.

Figura 5.10 – Rendimento do biodiesel obtido nas reações de transesterificação, variando a razão molar metanol/óleo. Tempo de reação 2 horas e 2% de catalisador.

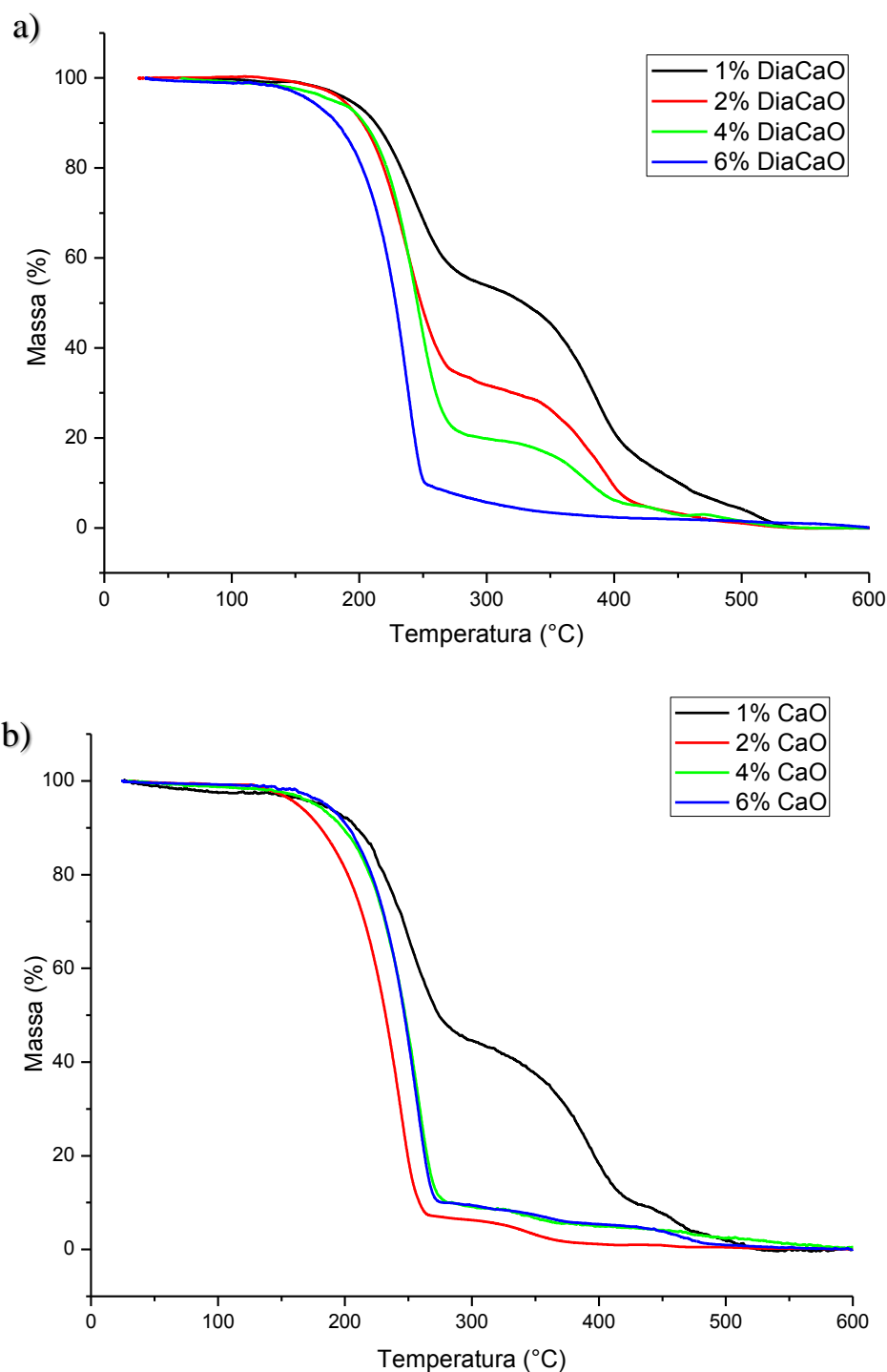


Fonte: O autor.

Para a avaliação do desempenho catalítico, na transesterificação utilizando diferentes percentuais de catalisador, a reação ocorreu nas condições: razão molar metanol/óleo 6:1, tempo 2 horas. Nessa condição de reação, a capacidade catalítica dos dois sólidos, tiveram comportamentos diferentes (Figura 5.11). O CaO precursor teve melhor desempenho

catalítico utilizando 2% da sua amostra (Figura 5.12). No entanto, para DiaCaO quanto maior a quantidade utilizada na reação, maior foi o rendimento.

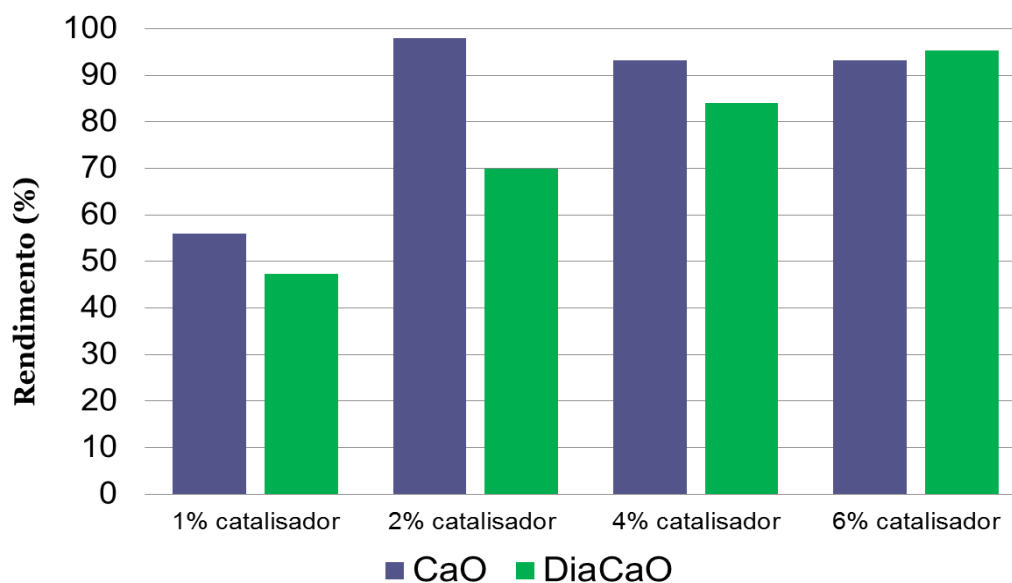
Figura 5.11 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando o percentual de catalisador empregado. Razão molar metanol/óleo 6:1, tempo 2 horas. a) CaO, b) DiaCaO.



Fonte: O autor.

O comportamento da capacidade catalítica do CaO está de acordo com Amani et al. (2014), os quais relataram o alto rendimento de 90% de FAME, utilizando 3% de catalisador em 3 horas de reação. Como também uma diminuição do rendimento para 83% quando a quantidade do catalisador foi aumentada para 4%.

Figura 5.12 – Rendimento do biodiesel nas reações de transesterificação, variando o percentual de catalisador empregado. Razão molar metanol/óleo 6:1, tempo 2 horas.



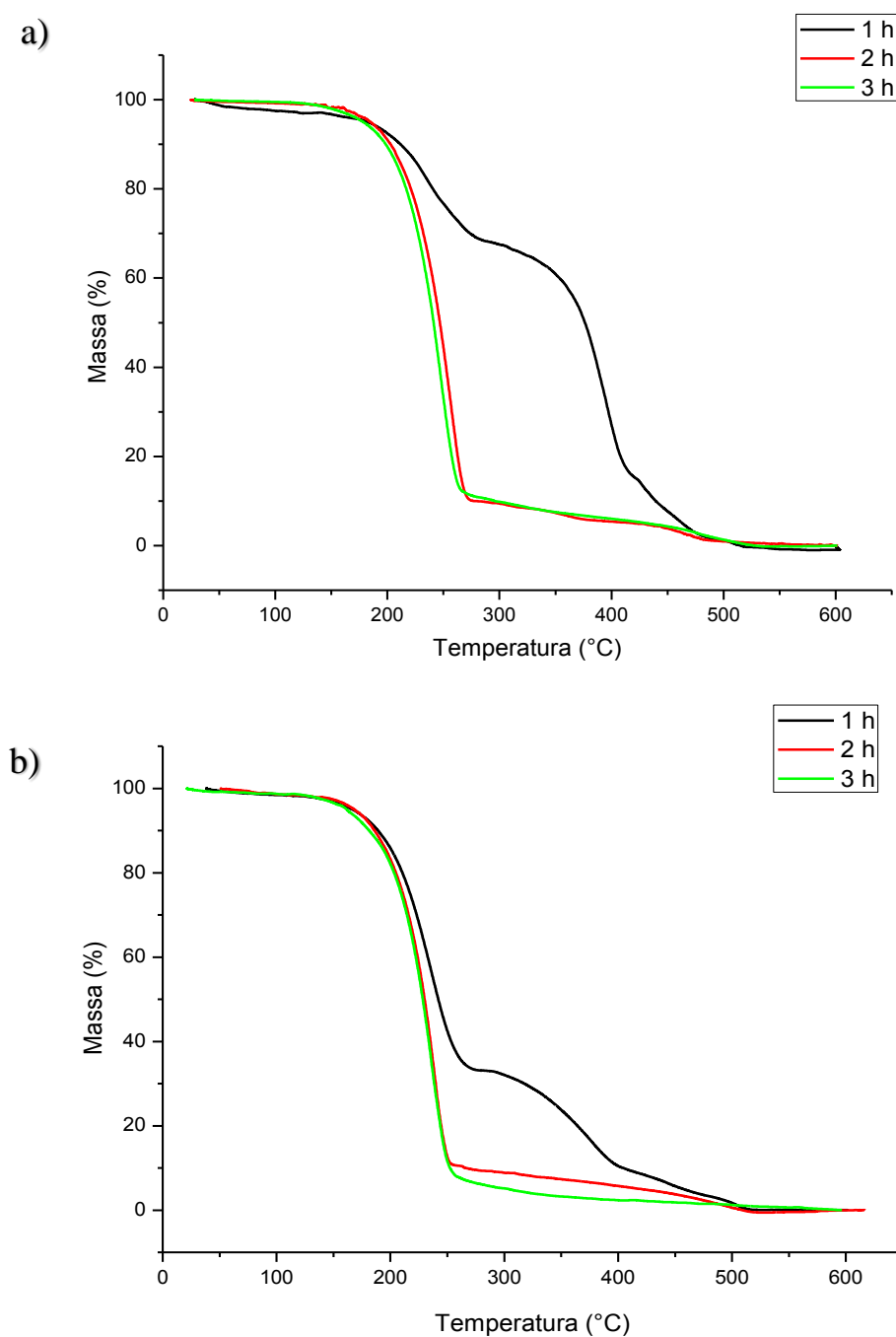
Fonte: O autor.

Na avaliação do tempo de reação, a transesterificação ocorreu nas condições: razão molar metanol/óleo 9:1, tempo 2 horas (Figura 5.13). Nessa condição avaliada, a reação catalisada por DiaCaO conseguiu apresentar um melhor rendimento, próximo de 97% (Figura 5.14).

Nas diferentes condições avaliadas, o sólido catalítico DiaCaO apresentou um desempenho semelhante ao CaO precursor, teve um rendimento superior em cinco das dez condições estudadas. Entretanto, esse resultado poderia ser melhor se as condições de calcinação fossem otimizadas, observando os dados referentes a DRX e a FTIR é possível afirmar, que uma quantidade muito grande de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  estava presente no sólido catalítico, diminuindo sua eficiência na reação. Além disso, uma condição diferente de calcinação pode produzir wollastonita como características físico-químicas melhores para catalise heterogênea, aplicadas na transesterificação. Puntharoda et al. (2013) estudou a produção de compostos através da mistura entre diatomita e casca de ovo calcinado em diferentes condições de

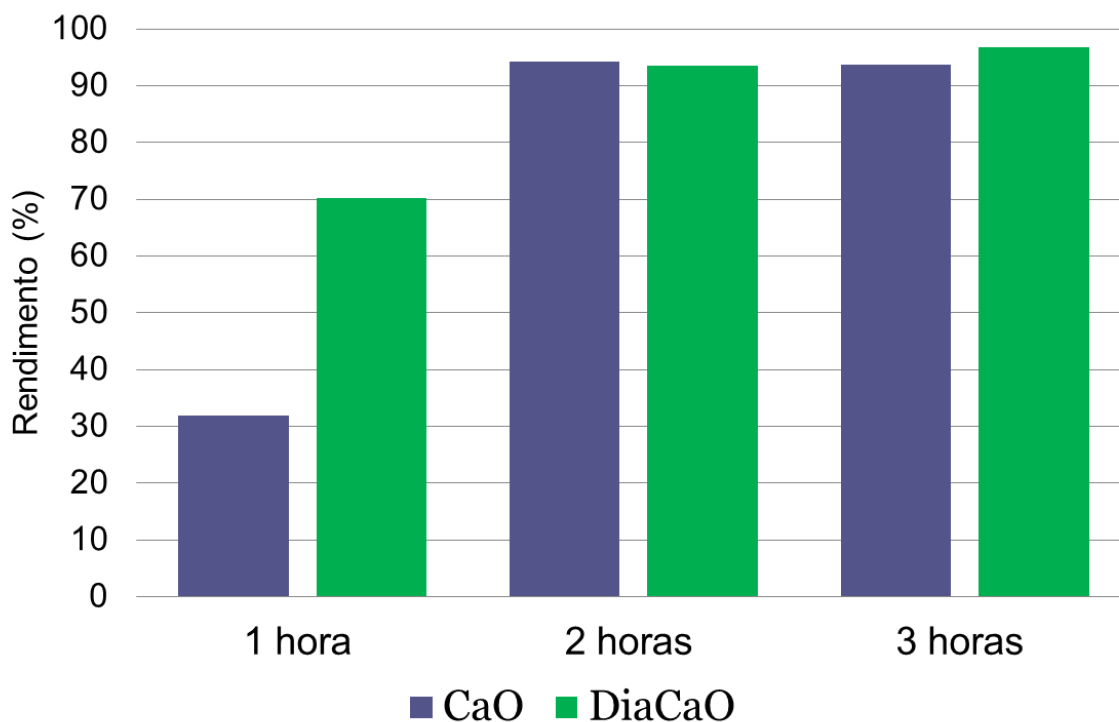
calcinação, o estudo não teve aplicação catalítica, limitou apenas na produção de novos sólidos catalíticos, os quais, as análises morfológicas, estruturais e químicas apresentaram resultados diferentes de acordo a variação das condições de calcinação. Mostrando a possibilidade de obter catalisadores heterogêneos ainda melhores e de baixo custo, uma vez que a diatomita é um mineral muito barato.

Figura 5.13 – TG dos biodieseis obtidos nas reações de transesterificação, variando o tempo de reação. Razão molar metanol/óleo 9:1 e 6% catalisador: a) CaO, b) DiaCaO.



Fonte: O autor.

Figura 5.14 – Rendimento do biodiesel obtido nas reações de transesterificação, variando o tempo de reação. Razão molar metanol/óleo 9:1 e 6% catalisador.



Fonte: O autor.

## 5.4. Conclusão

Com base nos resultados apresentados, foi concluído que a mistura entre a casca de ovo calcinada e a diatomita através do método de impregnação úmida forma  $\text{SiCaO}_3$  em wollastonita, esse composto apresenta propriedades catalíticas que em algumas condições de calcinação são melhores que a CaO obtido da casca de ovo calcinado. Entretanto, as condições de calcinação para produção da wollastonita não foram ideais, visto que é possível ser obtidos resultados de rendimento de FAME bem melhores em pesquisas futuras.

## 5.5. Referências

Albuquerque, A. A.; Danielski, L.; Stragevitch, L.; Techno-economic assessment of an alternative process for biodiesel production from feedstock containing high levels of free fatty acids. **Energy & Fuels**, v.11, p. 9409-9418, 2016.

Alyosef H. A.; Ibrahim S.; Welscher, J.; Inayat A.; Eilert, A.; Denecke, R.; Schwieger W.; Münster, T.; Kloess, G.; Einicke, W.D.; Enke, Dirk.; Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite. **International Journal of Mineral Processing**. v.132, p.17-25, 2014.

Amani, H.; Ahmad, Z.; Asif, M.; Hameed, B. H.; Transesterification of waste cooking palm oil by MnZr with supported alumina as a potential heterogeneous catalyst. **J Ind Eng Chem**, v.20, p.4437-4442, 2014.

Ayodeji, A. A.; Modupe, O. E.; Rasheed, B.; Ayodele J. M.; Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production. **Data in Brief**, v.19, p.1466–1473, 2018.

Boro, J.; Deka, D.; Thakur, 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.

Chen, G.; Shan, R.; Li, S.; Shi, J.; A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO<sub>2</sub> catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. **Fuel**, v.153, p.48-55, 2015.

Chen, G. Y.; Shan, R.; Shi, J. F.; Yan, B. B.; Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts, **Bioresour Technol**, v.171, p.428-432, 2014.

Chen, G. Y.; Shan, R.; Shi, J.; Yan, B.; Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v.133, p.8–13, 2015.

Gebremariam, S. N.; Marchetti, J. M.; Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v.168, p.74–84, 2018.

Gomes, A. F.; Gomes, M. P. S.; Souza, L. D.; Costa, M.; Thermal and chromatographic characterization of biomass, lipid material, and microalgal biodiesel from *Monoraphidium* sp, **J Therm Anal Calorim**. v.119, p.1861–1866, 2015.

Guzatto, R.; Martini, L.T.; Samios, D.; The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n° 10, p. 2083-2088, 2011.

Jazie, A. A.; Pramanik, H.; Sinha, A. S. K.; Egg shell as eco-friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production. **Spec Issue Int J Sustain Dev Green Econ**, v.2, p.27-32, 2013.

Khachani, M.; Hamidi E. A.; Halim, M.; Arsalane, S.; Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . **J. Mater. Environ. Sci.** v.5, p.615-624, 2014.

Latchubugata, C. S.; Kondapaneni, R. V.; Patluri, K. K. Virendra, U. Vedantam, S.; Kinetics and optimization studies using Response Surface Methodology in biodiesel production using heterogeneous catalyst, **Chemical Engineering Research and Design**. v.135, p.129-139, 2018.

Li, Y.; Zhang, X.; Sun, L.; Zhang, J.; Xu, H.; Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst. **Appl Energy**, v. 87, p. 156-159. 2010.

Lima-Corrêa, R.; Castro, C.; Assaf, J.; Lithium containing MgAl mixed oxides obtained from sol-gel hydrotalcite for transesterification, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol. 35, No. 01, pp. 189 – 195, 2018.

Mello, V.M.; Oliveira, Flavia C.C.; Fraga, W.G.; Nascimento C.J.; Suarez, P. A. Z.; Determination of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples obtained by esterification using  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. **Magn. Reson. Chem**, v.46, p.1051–1054, 2008.

Nagabhushana, K. R.; Lokesha, H. S.; Reddy, S. S.; Prakash, D.; Veerabhadraswamy, M.; Bhagyalakshmi, H.; Jayaramaiah, R. J. Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. **Radiation Physics and Chemistry**, v.138, p.54–59, 2017.

Nascimento, C. R.; Sobrinho E. M. O.; Assis, R. B.; Fagundes, R. F.; Bieseki, L.; Pergher, S. B. C.; Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de silício e alumínio. **Cerâmica**, v.60, p.63-68. 2014.

Néraudeau, D. H.; Charbonnier. S.; The late Miocene mammals from the Konservat-Lagerstätte of Saint-Bauzile (Ardèche, France). **Comptes Rendus Palevol**. Available online 23 June 2018.

Obermeier, J.; Sakellariou, K.; Tsongidis, N.; Baciú, D.; Charalambopoulou, G.; Steriotis, T.; Müller, K.; Karagiannakis, G.; Konstandopoulos, A.; Stubos, A.; Arlt, W.; Material development and assessment of an energy storage concept based on the CaO-looping process. **Solar Energy**. v. 150, p. 298–309, 2017.

Puntharoda, R.; Sankrama, C.; Chantaramee, N.; Pookmanee, Pusit.; Haller, K. J.; Synthesis and characterization of wollastonite from egg shell and diatomite by the hydrothermal method. **Journal of Ceramic Processing Research**. v.14, n.2, p.198-201, 2013.

Ruschel, C. F. C.; Ferrão, M. F.; Francisco P. S.; Samios, D.; Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental doehlert. **Quim. Nova**, v.15, p.1-6, 2016.

Samart C.; Chaiya, C.; Reubroycharoen, P.; Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst. **Energy Conversion and Management**. v.51, p.1428–1431, 2010.

Samyn, P.; Schoukens, G.; Nieuwkerke, D. V.; Abbeele, H. V.; Synthesis of imidized nanoparticles containing soy oil under various reaction conditions. **European Polymer Journal**, v.66, p.78–90, 2015.

Sing, K.; Haul, R.; Pierotti, R.; Siemieniowska. T.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, **Pure Appl. Chem.**, v.57, p.603-619, 1985.

Sharma, Y.C.; Singh, B.; Korstad, J.; Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil. **Energy Fuel**, v.24, p. 3223-3231, 2010.

Takase, M.; Pappoe, A. N.; Afrifa, E A.; Miyittah, M. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from non-edible oil. **Renewable Energy Focus**, v.25, p.24-30, 2018.

Tan, Y. H.; Abdullah, M. O.; Nolasco-Hipolito, C.; Taufiq-Yap. Y. H.; Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, v.160, n.15, p. 58-70, 2015.

Trezza, M. A.; Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions. Hydration Study of Ordinary Portland Cement in the Presence of Zinc Ions. **Materials Research**, v.10, n.4, p.331-334, 2007.

Vakalova, V.; Karionova, N. P.; Pogrebenkov, V. M.; Vereshchagin, V. I.; Gorbatenko, V. V.; Features Of Solid Phase Synthesis Of Wollastonite From Natural And Technogenic Raw Material. **Refractories and Industrial Ceramics**. v.51, n.4, 2010.

Veljković, V. B.; Biberdžić, M. O.; Banković-Ilić. I. B.; Djalovic I. G.; Tasić, M. B.; Nježić, Z. B.; Stamenković, O. S.; Biodiesel production from corn oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.91, p.531-548, 2018.

Vichaphund, Q. S.; Kitiwan, M.; Atong D.; Thavorniti, P.; Microwave synthesis of wollastonite powder from eggshells. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.31, p.2435-2440, 2011.

Viriya-empikul N.; Krasae, P.; Puttasawat, B.; Yoosuk, B.; Chollacoop, N.; Faungnawakij, K.; Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresour Technol**, v.101, p.3765-3767, 2010.

Wei, Z.; Xu, C.; Li, B.; Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, **Bioresour Technol**, v.100, p.2883-2885, 2009.

Wu, H.; Zhang, J.; Wei, Q.; Zheng, J.; Zhang, J.; Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. **Fuel Processing Technology**. v.109, p.13-18, 2013.

---

---

## **CAPÍTULO 6**

### Conclusões Gerais

---

---

## 6. Conclusões gerais

Com base nos resultados obtidos dos 27 catalisadores heterogêneos, derivados de diferentes matérias-primas (casca de ovo branca e marrom de galinha e  $\text{CaCO}_3$  comercial), calcinados a partir de diferentes parâmetros de temperatura (800 °C, 900 °C e 1000 °C) e tempo (80, 120 e 160 minutos), foi concluído que:

- Os catalisadores obtidos da calcinação da casca de ovo branca apresentaram uma composição química mais semelhante aos catalisadores derivados da calcinação do carbonato de cálcio comercial, em comparação aos derivados da calcinação da casca de ovo marrom.
- Em relação às características morfológicas e estruturais, os catalisadores derivados da calcinação da casca de ovo branca apresentaram características mais semelhantes com os da casca do ovo marrom calcinada, em comparação com os derivados da calcinação do carbonato de cálcio comercial.

Os catalisadores heterogêneos, obtidos a partir da calcinação da casca de ovo de galinha, mostraram-se eficientes para as reações de transesterificação. De acordo com os resultados obtidos na pesquisa foi concluído que:

- Na maior parte das condições de reação estudadas (3 horas de reação, 6% de catalisador e razão molar de 1:12 óleo e metanol), a casca de ovo branca calcinada apresentou uma maior capacidade catalítica do que a casca de ovo marrom calcinada.
- Baixa eficiência catalítica dos catalisadores derivados da casca de ovo calcinada em períodos de 80 minutos.
- Alta eficiência catalítica dos catalisadores derivados do carbonato de cálcio comercial calcinado em todos os parâmetros de tempo e temperatura estudados.
- O catalisador derivado da casca do ovo de galinha que obteve o melhor desempenho na reação de transesterificação foi o derivado da casca do ovo branco, calcinado a 800 °C, por um período de 160 minutos.

Com base nos resultados obtidos sobre as características físico-química da casca do ovo branca, analisadas em diferentes dias após a calcinação, foi concluído que:

- A casca de ovo calcinada sofre um processo de reidratação e carbonatação muito facilmente, sendo que, a reação de reidratação mais rápida e a reação de carbonatação mais estável.
- Quando o catalisador heterogêneo estudado entra no processo de reidratação e carbonatação, a sua estrutura muda da fase cristalina para amorfa e sua morfologia adquire um formato rugoso.
- A sua área de contato aumenta no processo de reidratação e diminui no processo de carbonatação.
- Os resultados de BET e força básica demonstraram que mesmo depois que a casca de ovo calcinada esteja majoritariamente composta por  $\text{CaCO}_3$ , ela mantém propriedades e características de base forte e presença de sítios ativos na sua superfície.

Em relação aos resultados obtidos sobre a capacidade catalítica da casca do ovo branca, analisadas em diferentes dias após a calcinação, foi concluído que os processos de reidratação e carbonatação não influenciaram significativamente a sua capacidade catalítica, isso ocorreu devido:

- A permanência das características e propriedades, como base forte e presença de sítios ativos na superfície, as quais caracterizam como um potencial sólido catalítico para reação de transesterificação, mesmo depois da formação majoritária de  $\text{CaCO}_3$ .
- A mistura inicial realizada entre o metanol e o sólido catalítico, formou  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ , que apresenta características mais catalíticas que  $\text{CaO}$ , causando um processo chamado de ativação do  $\text{CaO}$ . Como também, a presença de metanol promove a remoção de  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formados na superfície do catalisador após o envelhecimento.

Com base nos resultados obtidos referentes ao desenvolvimento do catalisador heterogêneo produzido a partir mistura entre a casca do ovo de galinha calcinada e a diatomita, podemos concluir:

- As condições realizadas pelo processo de impregnação úmida e pela calcinação, produziram como produto majoritário a wollastonita, com fases mistas de  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> e  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>.
- A grande quantidade de Ca(OH)<sub>2</sub> presente no sólido catalítico DiaCaO, mostraram que as condições para a calcinação não foram adequadas.
- A Wollastonita produzida nesse trabalho, apresenta desempenho catalítico semelhante ao CaO produzido pela calcinação da casca de ovo de galinha.

---

---

## **Anexos**

---

---

# ANEXOS

## CAPÍTULO 21

### EVALUATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS DERIVED FROM WHITE AND BROWN CHICKEN EGG SHELL FOR SOYBEAN BIODIESEL SYNTHESIS

**Diego Oliveira Cordeiro**

Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Department of Chemistry Engineering, Campus I, Natal – RN

**Mário Hermes Moura Neto**

Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Department of Chemistry Engineering, Campus I, Natal – RN

**Marta Maria da Conceição**

Federal University of Paraíba (UFPB), Center for Technology and Regional Development, João Pessoa - PB

**Luis Ferreira de Lima**

Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Department of Chemistry Engineering, Campus I, Natal – RN

**Janduir Egito da Silva**

Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Department of Chemistry Engineering, Campus I, Natal – RN

**Eduardo Lins Barros Neto**

Federal University of Rio Grande do Norte (UFRN), Department of Chemistry Engineering, Campus I, Natal – RN

calcination of the chicken eggshell, since this material is rich in calcium carbonate. Although there are clear differences between types of chicken eggs, published research on the subject does not distinguish between white and brown eggshells. Thus, the objective of this work was to analyze and compare the properties and characteristics of the heterogeneous catalysts derived from the white and brown eggshell obtained in different calcination conditions, as well as to evaluate the catalytic capacity of these catalysts to produce soybean biodiesel. The different raw materials were calcined by varying the time parameters: 80, 120, 160 minutes, and temperature 800, 900 and 1000 °C. The analysis techniques were DRX, FRX, BET and MEV granulometry. Thermal analysis (TGA/DTA) was also used to determine the conversion to biodiesel. Among the catalysts derived from the shell of the chicken egg, the white shell calcined at 800 °C in 160 minutes showed a higher catalytic potential.

**KEYWORDS:** Biodiesel, Heterogeneous catalysis, eggshell, thermogravimetric analysis.

**SUMMARY:** Calcium oxide may be considered as a very promising heterogeneous catalyst for the biodiesel production, for it has high efficiency and it is environmentally friendly. CaO can be obtained in a sustainable manner by the

#### 1 | INTRODUCTION

Over the last few years, environmental pollution and fossil fuel scarcity have been widely reported, and research on alternative fuels has received much attention (Qu et al.,



## INFLUENCE OF CARBONATION AND REHYDRATION ON CAO DERIVED FROM CALCINING CHICKEN EGGSHELLS IN THE CATALYTIC PROCESS OF SOYBEAN OIL TRANSESTERIFICATION

<sup>a</sup> Cordeiro, D. O. <sup>1</sup>; <sup>a</sup> Silva, J. E.; <sup>a</sup> Oliveira, A. A. S.; <sup>a</sup> Batista, W. G. S.; <sup>a</sup> Barros Neto, E. L.

<sup>a</sup> Federal University of Rio Grande do Norte, Department of Chemical Engineering, Natal - RN - Brazil

Received: 21.10.2018 / Revised: 28.01.2019 / Accepted: 12.02.2019 / Published on line: 03.04.2019

### ABSTRACT

CaO is the most used heterogeneous catalyst in transesterification reactions due to its high catalytic activity, low solubility in methanol, non-toxicity, and low cost. One of the greatest disadvantages of using CaO is its predisposition to react with H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> present in the atmosphere forming Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>, respectively. Therefore, the objective of this study is to investigate the catalytic capacity of the catalyst derived from calcined chicken eggshells on different days after calcination. The catalyst used was produced under a temperature of 800 °C during a period of 160 minutes. The catalytic solid was characterized on days 1, 2, 3, 4, and 15 after calcination by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD); thermogravimetric analysis (TGA); transmission electron microscopy (TEM); Brunauer, Emmett, and Teller isotherm (BET); and Hammett analysis techniques. The reaction occurred at a temperature of 65 °C, had a molar ratio of 12:1 alcohol/oil, used 6% catalyst, and was carried over a period of 3 hours. The results showed that the rehydration and carbonation processes did not significantly affect the CaO.

### KEYWORDS

biodiesel; heterogeneous catalysts; calcium oxide; rehydration; carbonation

<sup>1</sup> To whom all correspondence should be addressed.

Address: Federal University of Rio Grande do Norte, Department of Chemical Engineering, 3000 Senador Salgado Filho Ave., Campus Universitário, Natal RN, Brazil.

ZIP Code: 59078-970 | Phone number: +55 83 99934-4627 / +55 87 98867-2994 | e-mail: [diegoocordeiro@gmail.com](mailto:diegoocordeiro@gmail.com)

doi:10.5419/bjpg2019-0003