

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE  
CAMPUS AVANÇADO DE NATAL  
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA**

**IRLIAN CAMELO DO VALE**

**PRODUÇÃO DE BODIESEL DE ALGODÃO USANDO RESÍDUOS DE CASCAS  
NATURAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS.**

**NATAL  
2018**

**IRLIAN CAMELO DO VALE**

*PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ALGODÃO USANDO RESÍDUOS DE CASCAS NATURAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS.*

Monografia apresentada ao Departamento de Ciência e Tecnologia como requisito para a obtenção do título de bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: PROF<sup>a</sup>. Dra. Lilia Basilio de Caland

**NATAL  
2018**

**IRLIAN CAMELO DO VALE**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ALGODÃO USANDO RESÍDUOS DE CASCAS  
NATURAIS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS.**

Aprovada em (    ) de (    ) de (    )

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Lilia Basilio de Caland-OrientadorA  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Andréa Jane da Silva  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

---

Prof. Ms. Dyego Monteiro de Souza  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

## RESUMO

Na contemporaneidade, estudam-se alternativas energéticas que não agridam tanto a natureza. O biodiesel surgiu como uma alternativa viável ecologicamente para a substituição parcial ou total do diesel fóssil. Neste trabalho, obteve-se catalisadores de óxido de cálcio por meio de tratamento térmico (calcinação) da casca do ovo de galinha e conchas, empregando-se para produção de biodiesel, a partir da reação de transesterificação do óleo de algodão. Os catalisadores foram calcinados no ar a 1000 °C durante 1 h para transformar o carbonato de cálcio dos resíduos em óxidos de cálcio ativos. Os catalisadores obtidos após a calcinação foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV) e Análise Termogravimétrica (TG). O biodiesel empregando a casca de ovo calcinada alcançou rendimento de 93,86 % (m/m), e empregando a concha de 89,06 % (m/m), quando a transesterificação foi realizada a  $60 \pm 10$  °C com o tempo de reação de 3 h, empregando 10% em peso de catalisador e proporção molar de metanol a óleo 6:1. Os valores obtidos no índice de acidez foram de 0,11 mg NaOH/g para o biodiesel empregando casca de ovo calcinada como catalisador, já para a concha foi de 0,22 mg NaOH/g. Na avaliação do índice de iodo, o biodiesel produzido com casca de ovo calcinada foi de 101,15 g de I<sub>2</sub>/100g, já para o biodiesel produzido com concha calcinada foi de 132,00 g de I<sub>2</sub>/100g. Os resultados de FT-IR e RMN apresentaram bons indicativos de que houve a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos (biodiesel), principalmente para a amostra que empregou como catalisador a casca de ovo.

Palavras-chave: Biodiesel. Óxido de Cálcio. Óleo de algodão. Catálise heterogênea.

## ABSTRACT

Nowadays, energetic alternatives are studied that do not attack nature so much. Biodiesel has emerged as an ecologically viable alternative for the partial or total replacement of fossil diesel. In this scientific work, calcium oxide catalysts were obtained by heat treatment (calcination) of the shell of the chicken egg and shells, used for the production of biodiesel, from the transesterification reaction of the cotton oil. The catalysts were calcined in atmospheric air at 1000 ° C for 1 hour to convert the calcium carbonate from the residues to active calcium oxides. The catalysts obtained after the calcination was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion Spectrometry (EDS), X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR) and Thermogravimetric (TG) analysis. Biodiesel using the calcined eggshell yielded a yield of 93.86% (m/m) and a shell of 89.06% (m/m), when transesterification was performed at  $60 \pm 10$  ° C with a time of 3 h reaction using 10 wt% catalyst and 6: 1 molar ratio of methanol to oil. The values obtained in the acid index were 0.11 mg NaOH / g for the biodiesel using calcined eggshell as catalyst, whereas for the shell it was 0.22 mg NaOH / g, in the evaluation of the iodine index, the biodiesel produced with calcined eggshell was 101.15 g of I<sub>2</sub> / 100g, while for the biodiesel produced with calcined shell was 132.00 g of I<sub>2</sub> / 100g. The results of FT-IR and RMN presented good indications that the conversion of triglycerides to methyl esters (biodiesel), especially for the sample using eggshell, was the catalyst.

Keywords: Biodiesel. Calcium Oxide. Cotton oil. Heterogeneous catalysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura. 1 -Representação da reação de transesterificação.....	14
Figura 2 - Fluxograma representando da coleta até a calcinação das cascas de ovos.....	20
Figura 3 - Fluxograma representando da coleta até a calcinação das conchas do mar.....	21
Figura 4 - Fluxograma da produção de biodiesel utilizando catalisador homogêneo metóxido de sódio.....	23
Figura 5 – MEV da casca de ovo calcinada (CO), da concha caclinada 2° coleta (CON) e da 1° coleta (NCC) .....	30
Figura 6 – EDS qualitativo e quantitativo da amostra de casca de ovo calcinada.....	31
Figura 7 – EDS qualitativo e quantitativo da amostra da 1° coleta de concha calcinada.....	32
Figura 8 – EDS qualitativo e quantitativo da amostra da 2° coleta de concha calcinada.....	33
Figura 9 – Análise de DRX para as amostras calcinadas.....	34
Figura 10 – Espectros de IV para as amostras de casca de ovo e concha calcinadas.....	35
Figura 11 - Curvas termogravimétricas das amostras calcinadas.....	36
Figura 12 – Mecanismo do catalisador CaO na transesterificação.....	38
Figura 13 – Rendimento das amostras de biodiesel produzido.....	39
Figura 14 – Índice de acidez das amostras de biodiesel produzido.....	40
Figura 15 – Índice de iodo das amostras de biodiesel produzido.....	42
Figura 16 – Espectros de IV das amostras de biodiesel produzido e dos óleos utilizados.....	43
Figura 17 – Aproximação da zona de aparecimento do estiramento C-O de ester.....	44
Figura 18 – RMN <sup>1</sup> H para as amostras de biodiesel produzido com casca de ovo calcinada e as conchas da 1° coleta calcinada.....	45

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES NATURAIS .....	11
2.1 BIODIESEL .....	12
2.2 MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL .....	13
2.2.3 Catalisadores heterogêneos.....	15
2.2.4 Catalisadores heterogêneos naturais.....	17
2.2.4.1 Obtenção de catalisadores heterogêneos naturais .....	18
3. PROCEDIMENTOS PARA O EMPREGO DE CATALISADORES NATURAIS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	19
3.1 MATERIAIS.....	19
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	19
3.2.1 Catalisador obtido através de cascas de ovos .....	19
3.2.2 Catalisador obtido através da concha do mar.....	20
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	21
3.4. PREPARO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL .....	22
3.4.1. Preparação do biodiesel por catálise homogênea .....	22
3.4.2. Preparação do biodiesel por catalise heterogenea.....	23
3.4.2.1. Empregando como catalisador a casca de ovo .....	23
3.4.2.2. Empregando como catalisador as cascas de conchas calcinadas .....	25
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL .....	26
3.5.1 Rendimento .....	26
3.5.2 Índice de acidez .....	26
3.5.3 Índice de iodo .....	27
3.5.4. Análise por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) ..	28
3.5.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	28
4.0. RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES REALISADAS NAS AMOSTRAS DE BIODIESEL E CATALISADORES NATURAIS .....	29
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS OBTIDOS ...	29
4.1.1. Análise por MEV e EDS.....	29
4.1.2. Análise por DRX.....	33
4.1.3. Análise por infravermelho.....	35
4.1.4. Análise termogravimétrica (TG) dos resíduos calcinados.....	36
4.2 MECANISMO DA REAÇÃO .....	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL .....	39
4.3.1 Rendimento do biodiesel.....	39
4.3.2 Determinação do índice de acidez do biodiesel .....	40
4.3.3 Determinação do índice de iodo do biodiesel .....	41
4.3.4. Análise de FTIR para as amostras do biodiesel e dos óleos .....	42
4.3.5. Análise de RMN <sup>1</sup> H para o biodiesel.....	44
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	46
REFERÊNCIAS .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

Com a crescente necessidade do uso de combustíveis a partir de fontes renováveis, a criação e aprimoramento de técnicas que viabilizem e acelerem certas etapas do processo de transformação de óleos naturais em biodiesel é necessária, como exemplo a separação final entre catalisadores e produto. As vantagens que o biodiesel apresenta são ser um produto renovável e que agride menos o meio ambiente pois sua emissão de dióxido de carbono é menor.

Ao se submeter óleos vegetais refinados ou óleos residuais à uma reação de transesterificação, obtém-se um combustível com as mesmas características do diesel, chamado biodiesel. De modo simples, esta reação de transesterificação é favorecida mais ou menos de acordo com os catalisadores e sua natureza, podendo ser ácidos, básicos ou biológicos dividindo-se em homogêneos e heterogêneos. Por meio da transesterificação, o óleo vegetal pode se transformar em uma mistura de ésteres de ácidos graxos, tendo como resíduo a glicerina. (BROLESE, et al. 2010)

A produção de biodiesel na atualidade se baseia em óleos refinados de qualidade alimentar, como o óleo proveniente de diversas plantas como o algodão e a mamona têm se apresentado como uma possibilidade entre as matérias-primas do biodiesel por meio da catálise realizada com o uso de bases ou ácidos fortes, por exemplo. Matérias-primas de baixa qualidade como óleos não manufaturados e óleos e gorduras residuais (OGR) são um grande potencial para aumentar a oferta de biodiesel e reduzir custos de produção. Todavia, a utilização de matéria-prima dessa natureza limita a utilização de catalisadores convencionais por apresentarem excessivas dificuldades, apresentadas mais a frente, e demandam a aplicação de catalisadores heterogêneos não susceptíveis à interferência de acidez e gomas e atuem na reação de glicerídeos e ácidos graxos simultaneamente para obtenção de ésteres alquílicos. (BROLESE, et al. 2010).

A transesterificação de óleos e gorduras, como dito antes, pode ser conduzida usando catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Alguns catalisadores homogêneos que se apresentam de forma eficaz são os hidróxidos alcalinos tais como hidróxidos de sódio e potássio. Outro exemplo de catalisadores são os catalisadores ácidos. Eles se fazem mais adequados para quando o óleo apresenta altas concentrações de ácidos graxos livres e água. Porém, um grande problema enfrentado por esses catalisadores é que sua utilização implica em uma geração de



resíduos alta após seu uso dificultando em muito o processo de separação entre resíduo descartável e o biodiesel. Para que se evite os problemas gerados por catalisadores homogêneos, uma nova forma de facilitar o processo é o uso de catalisadores heterogêneos simplificando a tecnologia no processo e facilitando a separação da mistura pós-reação. Embora a transesterificação utilizando catalisador heterogêneo proceda a uma taxa de velocidade relativamente baixa, óxidos de metais alcalino-terrosos, especialmente o óxido de cálcio, foram utilizados como catalisadores heterogêneos na transesterificação de colza (Couve-nabiça e/ou Canola) e soja. É importante salientar que catalisadores quer sejam homogêneos ou heterogêneos são afetados por vários fatores, dependendo da reação e das condições em que se encontram como temperatura e umidade, assim como a otimização das condições de operação na produção. (NAKATANI, et al., 2008).

Para se superar as dificuldades encontradas em outros catalisadores, surge o uso de catalisadores heterogêneos, como por exemplo, o óxido de alumínio ou óxido de cálcio. Para obtenção do óxido de cálcio que será o catalisador utilizado para o processo de transesterificação poderiam ser utilizadas diversas matérias-primas que ao final gerariam o mesmo, como por exemplo a casca do ovo ou conchas que em suas constituições se apresentam riquíssimas em carbonato de cálcio, material precursor do oxido de cálcio outros materiais que poderiam ser empregados seriam casca de ostras, o minério calcário e recifes de corais. No Rio Grande Do Norte, mais especificamente na região litorânea facilmente pode ser encontrado grande quantidade de resíduos de conchas. O componente dominante da concha do mar e da casca de ovo de galinha (mais de 95%) é o carbonato de cálcio, que é chamado de calcita. O processo de transformação de carbonato de cálcio em óxido de cálcio é relativamente simples, pois é necessário apenas a combustão em alta temperatura. Portanto, é possível usar as conchas e as cascas ovos de galinha quando queimadas como catalisador para a produção de biodiesel. (WEI, 2008).

Devido ao aumento no consumo de fontes de energias renováveis em substituição de energias esgotáveis, como por exemplo o diesel, técnicas que auxiliem a otimização do processo/produto se fazem necessárias. No Brasil, o Ministério de Minas e Energia (2009) afirma que uma vantagem apresentada para a produção de biodiesel é a redução da dependência das importações de petróleo, e também reduzir a poluição ambiental, além de gerar alternativas de empregos em áreas geográficas

menos atraentes para outras atividades econômicas e, assim, promover a inclusão social gerando empregos em diversos setores como a construção de usinas ou no plantio das matérias primas. É importante salientar também que a médio prazo, o biodiesel pode se tornar uma importante fonte de divisas para o país, somando-se ao álcool como fonte de energia renovável que o Brasil pode e deve oferecer à comunidade mundial.

A importância para realização dessa pesquisa experimental está ligada ao desenvolvimento tecnológico para energias renováveis, pois tal desenvolvimento é ligado diretamente a sustentabilidade energética, promovendo a médio e longo prazo uma melhoria na qualidade de vida, além de combater as mudanças climáticas. Portanto, o estudo de catalisadores que acelerem e melhorem o rendimento na reação de transesterificação na produção de biodiesel é necessário, pois através dele poderá ser concluído o que é efetivo ou não para produção de biodiesel. Também há importância no fato de que o uso das energias renováveis está na economia que é feita com a utilização de recursos mais baratos e na preservação do meio ambiente, pois a maioria utiliza meios naturais, abundantes e reaproveitáveis para produção de energia.

Observando tais pontos, conclui-se que a produção de biodiesel é de extrema importância para um desenvolvimento energético sustentável para o Brasil. Então, como melhorar o processo de produção? Este trabalho tem como aspectos relevantes apresentar métodos, técnicas e materiais com menor custo e que apresentem ao final uma melhoria significativa na qualidade e produção do biodiesel. E como objetivos além da produção de catalisadores de fonte natural para a reação de transesterificação em óleos naturais, iremos caracterizar os biodieseis produzidos.

Tanto a coleta das conchas como a coleta das cascas de ovos ocorrerão de forma simples, indo as praias no caso das conchas e coleta na própria residência para as cascas de ovos de galinha. Após a coleta, foi feita a limpeza, para ser retiradas impurezas como lodo e areia, e então houve uma lavagem com água destilada. No passo seguinte, as conchas e as cascas de ovos são dispostas separadamente para a secagem em uma estufa por um período de até 24h. Com as conchas e as cascas de ovos totalmente secas, foram esmagadas até se tornarem um pó fino. Em seguida, o pó é peneirado em uma peneira de 210mm para que se tenha a certeza da remoção de impurezas. Com o material preparado, foi levado a um forno com temperatura de

1000°C por até 1h. Esse processo chamado de calcinação consiste na transformação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) em Óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ).

O catalisador então pronto é conservado em um dessecador para não haver reação com o ar ou temperatura ambiente, o intuito desse procedimento é evitar ao máximo que o material seja umidificado ou contaminado.

A reação de transesterificação que é a reação que se pretende acelerar com o uso do catalisador heterogêneo antes obtido, é uma reação que ocorre reagindo um éster com um álcool, produzindo glicerina e ésteres de ácidos graxos, estes ésteres serão nosso biodiesel. O óleo deverá ser posto em um recipiente de forma que não haja perda material algum, em outro recipiente a mistura entre o álcool e catalisador é aquecido a uma certa temperatura para que haja uma otimização na mistura. Em seguida é realizada a mistura do óleo e do catalisador ativador para que ocorra a reação desejada.

Este trabalho está organizado em 5 (Cinco) partes. Nesta introdução, foram apresentados a justificativa, assim como os objetivos pretendidos. Na seção seguinte referencial teórico apresentaremos os assuntos relacionados à área que se emprega esta pesquisa, mostrando, portanto, conteúdos e outras pesquisas de importância à pesquisa para esclarecimento.

Na metodologia, serão descritos os passos realizados para realização da pesquisa, mostrando detalhadamente os materiais e processos envolvidos. Apresentando características físicas e químicas dos compostos e como se deu a realização dos experimentos. Nos resultados e discussões, haverá, a análise dos dados obtidos e o confronto dos mesmos com os dados presentes na literatura atual. Por fim, nas considerações finais, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

## **2. PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO CATALISADORES NATURAIS**

O petróleo junto com o gás natural e o carvão são as maiores fontes de energia consumida atualmente no planeta, porém essas fontes de energia são limitadas e com previsão para o fim de suas reservas o que torna a busca por fontes de energias alternativas extremamente importante.

Nossa atual sociedade vem conscientizando-se do uso de fontes energias de origens fósseis que entre tantos problemas que acumula está o alto índice de poluição,

futura escassez e por consequência uma alta no preço. Portanto, a sociedade tomou como emergência o desenvolvimento de uma matriz energética sustentável, para que se evite no futuro uma caótica situação energética e ambiental.

Uma importante fonte energética largamente estudada é o biodiesel, e por ser uma via energética tão promissora que pode substituir os combustíveis fósseis trazendo menos impactos ambientais, meios de processo que acelerem a produção assim como a qualidade são necessários.

## 2.1 BIODIESEL

Desde a descoberta do biodiesel o mesmo é uma das principais fontes de estudo dos cientistas, através dos incentivos por parte de governos e empresas privadas, como uma fonte energética de substituição para o petróleo. O biodiesel tem entre suas diversas vantagens o fato de ser renovável, não-tóxico, biodegradável, e de ter emissão quase nula de compostos de enxofre. Além disso, incentiva o desenvolvimento no campo e ainda apresenta vantagens químicas como maior ponto de fulgor e maior número de cetano. (VIEIRA, 2011 apud MARQUES et al., 2010; VYAS et al., 2010; ZHANG et al., 2010).

Ambientalmente falando, a substituição do diesel pelo biodiesel se torna vantajosa, pois há larga diminuição de emissão de gases nocivos ao meio ambiente. O uso de biodiesel proveniente do óleo de soja apresentou em relação ao diesel diminuição nas emissões de CO<sub>2</sub>, CO, hidrocarbonetos, material particulado e SO<sub>x</sub>. Em contrapartida, apresentou níveis maiores de gases nitrogenados (NO<sub>x</sub>). No entanto, a maior vantagem está na emissão quase nula de gases de enxofre. (MARCINIUK, 2007).

Outro ponto positivo do biodiesel é que, como ele tem origem vegetal, a emissão de gases carbono se torna balanceada visto que parte do que emite é consumido para a produção de sua matéria-prima por meio da fotossíntese.

Biodiesel é o nome dado a ésteres alquílicos de ácidos graxos desde que atendam a certos parâmetros de qualidade. Esses ésteres podem ser de origem animal ou vegetal, eles atuam em substituição ao diesel de origem fóssil, tendo desempenho bem parecido, além de não necessitar alterações nos motores para seu uso. (DABDOUB, BRONZEL, RAMPIN, 2009).

No Brasil, a maior parte do biodiesel é de origem vegetal proveniente do óleo de soja, porém outras fontes como cana de açúcar, algodão, girassol, pinhão-mansão,

amendoim entre outras serviriam na produção de óleo vegetal e conseqüentemente o biodiesel, já que estudos em relação aos mesmos e suas respectivas produções têm tido um grande aumento nos últimos anos. (PINTO et al., 2005).

Como dito anteriormente, o biodiesel é formado por ésteres alquílicos de ácidos graxos que podem ser produzidos através da reação de transesterificação de triglicerídeos, ou da esterificação de ácidos graxos, com um álcool de cadeia curta presente na reação, podendo ser por exemplo etanol ou metanol, juntamente com um catalisador. (VIEIRA, 2011).

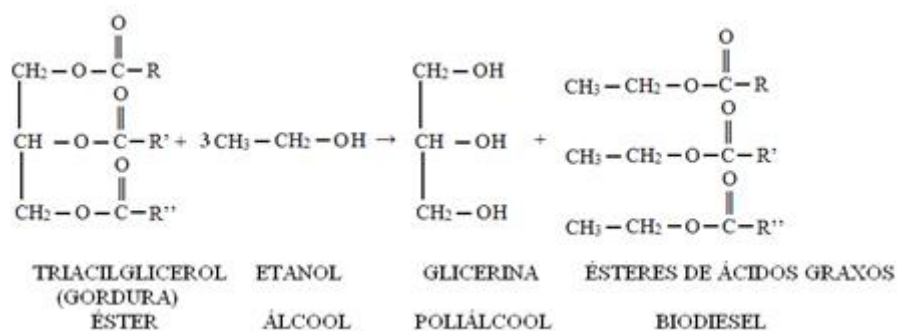
O álcool presente na reação pode ser o etanol ou metanol. O metanol apresenta mais vantagens em sua utilização pois em relação ao etanol ele tem uma menor cadeia e menor polaridade, além da ausência de água. (PINTO et al., 2005) O metanol é mais vantajoso também em aspectos de produção e purificação de ésteres. (VIEIRA, 2011).

## 2.2 MÉTODO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL

A transesterificação consiste na reação de uma molécula de triglicerídeo reagindo com três moléculas de álcool na presença de um catalisador produzindo ésteres (biodiesel) e com subproduto a glicerina. A reação é reversível e dependente da relação molar entre seus reagentes, da temperatura em que a reação está ocorrendo, do tipo de álcool utilizado assim como a quantidade e o tipo de catalisador. (SANTOS et al, 2017).

Para que a reação seja completa e efetiva, a estequiometria da mesma deve ser de 3:1 de álcool em relação ao triglicerídeo, para a elevada obtenção de ésteres, quando desejada deve-se utilizar proporções maiores. Visto que a reação é reversível, utiliza-se maiores quantidades de álcool com intuito de deslocar o equilíbrio da reação no sentido dos produtos. (MA; HANNA, 1999).

Figura 1. Representação da reação de transesterificação.



Fonte: FOGAÇA (2017).

A reação de transesterificação não ocorre de forma direta na substituição, por assim dizer, das três moléculas de álcool no triglicerídeo, a reação ocorre de forma consecutiva. Na primeira etapa, o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo um diglicerídeo e uma molécula de éster de ácidos graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool resultando em um monoglicerídeo e a segunda molécula de éster. A etapa final é a reação do monoglicerídeo com a última molécula de álcool, produzindo a última molécula de éster de ácido graxo e formando também a glicerina. (HUBER; IBORRA; CORMA; 2016).

Os catalisadores podem conduzir a reação de transesterificação. Tais catalisadores podem ser ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas ou heterogêneas. Catalisadores homogêneos alcalinos como o hidróxido de sódio, são os mais comuns. Entretanto, catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, também podem vir a ser usados. (PINTO et al., 2005).

No entanto, para teores de ácidos graxos livres maiores que 1%, a utilização desses catalisadores se torna complexa, devido ao alto consumo do catalisador e a redução do potencial de produção do biodiesel devido a formação de subprodutos indesejáveis como sabão que dificulta a separação da fração final do biodiesel e da glicerina. O caminho mais viável para que essas reações ocorram em seu melhor estado é converter primeiramente os ácidos graxos livres e os triglicerídeos em biodiesel por meio da esterificação e em seguida aplicar a reação de transesterificação para produzir ésteres alquílicos simples a partir dos triglicerídeos remanescentes. (GERPEN, 2005).

As reações com interesse industrial em larga escala apresentam sempre a necessidade de acontecerem de forma rápida, o que se consegue à custa de um catalisador.

A catálise é definida pela literatura como sendo a modificação da velocidade de uma reação química provocada por uma substância que normalmente está presente em pequenas quantidades e pode ser recuperada ao final, ou seja a catálise nada mais é que a aplicação de um catalisador para acelerar o processo químico desejado.

Para que a transesterificação ocorra de forma produtiva, é necessária a utilização de catalisadores, que são espécies que atuam na intenção de diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que por consequência diminui também o tempo da reação, os catalisadores também auxiliam o rendimento do processo. Como mencionado, a velocidade de reação é alterada, originando um caminho reacional diferente, ou seja, um mecanismo diferente para o mesmo processo. Porém, este não afeta o equilíbrio químico uma vez que acelera tanto a reação direta quanto a inversa. (VIEIRA, 2011).

Os catalisadores podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos são aqueles que estão presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, estão presentes como solutos num líquido reacional. Já os catalisadores heterogêneos são aqueles que se diferem em sua fase dos reagentes. (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

### **2.2.3 Catalisadores heterogêneos**

Entre os grandes desafios da catálise para produção de biodiesel está a busca de um catalisador que apresente as qualidades dos catalisadores homogêneos, como seletividade e as dos catalisadores heterogêneos, como facilidade na separação e reutilização, também sendo tolerante à água e estável em temperaturas mais elevadas.

Ao final da produção de biodiesel por meio de catalisadores homogêneos, do ponto de vista industrial e econômico o processo não se apresenta suficientemente competitivo quando comparado a produção de diesel proveniente do petróleo. Este fato está ligado aos altos custos de separação do material final já que os dois apresentam a mesma fase, além de custos adicionais para o tratamento dos efluentes. (VYAS, VERMA, SUBRAHMANYAM, 2010).

Os catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, tais como facilidade na separação do produto da reação, a obtenção dos produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e da reutilização dos sólidos, e também não são corrosivos e, ao final, não exigem uma etapa de lavagem do produto, gerando ao final menos resíduos indesejados, tornando-o economicamente mais atrativo (ZHANG et al., 2010). Na produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos, o processo final de separação do produto e catalisador é simples consistindo de uma centrifugação ou filtração.

Mais uma vantagem dos catalisadores heterogêneos é que eles não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos, entretanto os catalisadores heterogêneos perdem em relação ao rendimento e ao tempo de reação quando comparados aos catalisadores homogêneos por necessitarem de certas condições. (ZHANG et al., 2010).

Geralmente os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados de forma pura ou suportados sobre uma matriz catalítica. Catalisadores puros são aqueles que apresentam toda sua massa constituída por centros ativos. Já os catalisadores suportados são aqueles que apresentam uma fase ativa e uma fase inerte ao processo catalítico (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Sistemas catalíticos ganharam notoriedade devido ao fato de apresentarem elevada seletividade em reações de grande importância industrial. Isto está ligado ao fato que na deposição de materiais catalíticos, como os óxidos, em suporte também ativo, como as zeólitas que basicamente são aluminossilicatos hidratados que possuem uma estrutura aberta que pode acomodar uma grande variedade de íons positivos, podem produzir novos catalisadores com novas características pois apresenta novas interações entre os dois componentes. (VIEIRA, 2011).

Para compreender como os catalisadores sólidos funcionam, é necessário o entendimento de como funcionam os seus centros ácidos, permitindo relacionar as propriedades catalíticas com as propriedades ácidas. Há dois tipos de natureza nos sítios ácidos, os centros de Bronsted, que também recebem o nome de centros protônicos, que consistem em uma espécie química capaz de atuar como doadora do cátion de hidrogênio  $H^+$  para uma base, e os centros de Lewis, que é quando uma espécie ácida pode receber um par de elétrons de uma espécie capaz de doar este



par (Base de Lewis) (VIEIRA 2011 apud FIGUEIREDO; RIBEIRO; 1989; MORENO, RAJAGOPAL; 2009).

#### **2.2.4 Catalisadores heterogêneos naturais**

O principal foco deste trabalho é a produção catalisadores de origem natural que, por sua vez, apresentem em seu uso vantagens como alto rendimento, uma melhora no tempo de reação e reutilização, alguns exemplos de catalisadores naturais são o oxido de cálcio e óxido de magnésio.

O desenvolvimento de novos materiais ativos na reação de transesterificação é de grande importância e diversos catalisadores e tem sido reportados na literatura para a produção de biodiesel, tais como: zeólitas, sólidos básicos, catalisadores suportados, catalisadores surfactantes ácidos de Lewis, metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, óxidos de metais de transição, óxidos metálicos mistos, resinas de troca iônica, óxidos sulfatados a base de carbono, a base de boro, o material de resíduos (conchas de moluscos) e enzima, são objetos de extenso estudo e aplicação em diversas reações, principalmente na transesterificação de óleos. (Gaio, 2017).

A classe dos óxidos é um dos materiais que vem sendo mais amplamente empregados, tais como, CaO, EtOCa, CaMnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaZrO<sub>3</sub>, CaO-CeO<sub>2</sub>, Li-CaO e os óxidos de metais de transição. Vários estudos reportam ainda o uso de ZnO, TiO e ZrO como catalisadores básicos heterogêneos em reações que exigem baixas temperaturas, baixo tempo reacional e pressão atmosférica para que sejam atingidas taxas consideráveis de conversão de ésteres. A desvantagem do uso desse tipo de catalisador na demora da preparação dos mesmos para seu emprego na reação, porém a maioria desses catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados, tornando-os ambientalmente amigáveis. Uma classe específica de óxidos, os alcalinos-terrosos, vem ganhando destaque na catálise heterogênea, principalmente na produção de biodiesel. Os compostos de metais alcalino-terrosos são muito pouco solúveis em solventes orgânicos, apresentam baixo custo, menor toxicidade e são mais ambientalmente aceitos. Dentre estes, os que mais se destacam são CaO, MgO e SrO, com elevadas taxas de conversão na reação de transesterificação e atividade catalítica na ordem de MgO < CaO < SrO. (KOUZU, 2012).

#### 2.2.4.1 Obtenção de catalisadores heterogêneos naturais

Como dito antes, catalisadores heterogêneos naturais são catalisadores de origem natural e que apresentam uma fase diferente da fase líquida da solução. No caso neste trabalho será abordado o uso de óxido de Cálcio ou CaO.

Existem várias fontes de cálcio naturais provenientes de resíduos, como casca de ovo, concha de molusco e osso. Utilizando-se das cascas de ovos e conchas do mar como matéria-prima, visto que os dois apresentam altos índices de carbonato de cálcio que após tratado gera o óxido de cálcio com um índice de alta pureza, serão usadas para a síntese do catalisador, obtendo uma alta relação custo-eficácia. Nakatani et al. (2009) examinaram a transesterificação do óleo de soja catalisado pela concha de ostra queimada e descobriram que o mesmo apresentou uma alta atividade catalítica para a produção de biodiesel. Portanto, entende-se que catalisadores derivados das conchas apresentaram alto potencial para ser usado como um catalisador de produção de biodiesel de baixo custo.

O trabalho apresentado por Viriya-empikul (2009) mostrou que em dois tipos de resíduos de conchas de molusco neste caso concha de caracol de maçã dourada e concha meretrix vênus eles obtiveram êxito na produção de biodiesel de alta qualidade.

Segundo Viriya-empikul (2009) a calcinação consiste em um método de obtenção do óxido de cálcio através do carbonato de cálcio, o processo é simples e necessário, através dele há eliminação de impurezas além da transformação dos compostos acima citados. A transformação do carbonato de cálcio em óxido de cálcio acontece pois em altas temperaturas pois em altas temperaturas alguns dos compostos são eliminados. O processo é simples, visto que envolve apenas o aquecimento da matéria-prima a elevadas temperaturas próximas de 1000°C fazendo com que elementos como Oxigênio e Carbono sejam retirados.

Observando-se o material presente na literatura, espera-se entender o funcionamento dos catalisadores naturais e a produção dos mesmos, para que ao final possamos atingir os objetivos pretendidos.

### **3. PROCEDIMENTOS PARA O EMPREGO DE CATALISADORES NATURAIS NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

#### **3.1 MATERIAIS**

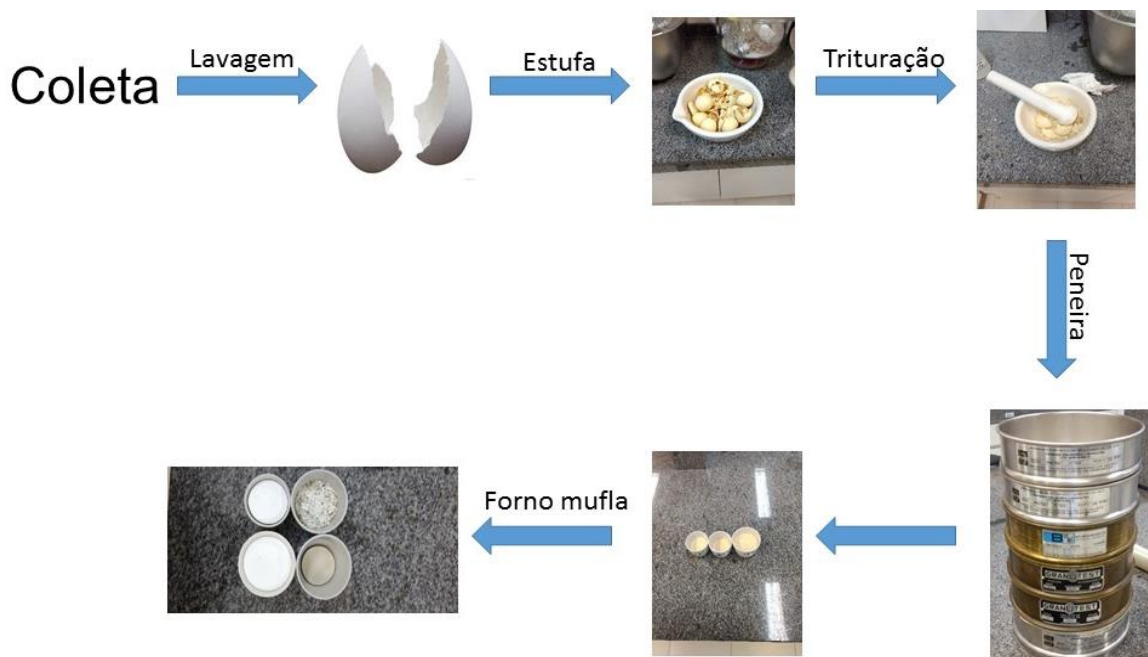
Os óleos refinados de soja e algodão foram adquiridos do comércio local de Natal e empregados diretamente na síntese de biodiesel. As reações de transesterificação a partir dessa matéria-prima foram realizadas empregando metanol de grau analítico 99,89% (NEON), catalisador metóxido de sódio 30% mm em metanol (VETEC). Os demais reagentes empregados nos ensaios de caracterização do biodiesel e para o preparo dos catalisadores naturais foram hidróxido de sódio P.A (VETEC) usado para obtenção do índice de acidez, reagentes utilizados para obtenção do índice de iodo fora, iodeto de potássio P.A (SYNTH), iodo ressublimado (ISOFAR), amido solúvel, uma solução padronizada de tiosulfato de sódio e uma solução de fenolftaleína utilizada como indicado, o álcool etílico P.A (VETEC) foi empregado em diversas reações.

#### **3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES**

##### **3.2.1 Catalisador obtido através de cascas de ovos**

As cascas de ovos foram obtidas em ambiente domiciliar, já que é um material consumido no dia-a-dia. Após a armazenagem das cascas de ovos, elas foram lavadas previamente com água da torneira. E, então, escovou-se para a remoção de resíduos orgânicos. Em seguida, as cascas de ovos foram lavadas com água destilada, para que as impurezas visíveis fossem retiradas completamente. Após a etapa de limpeza, levou-se as cascas de ovos para a estufa por um período de 24h na temperatura de  $120 \pm 20$  °C. Retirou-se, então, o material da estufa e o mesmo foi triturado com auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de um pó fino. O pó formado foi peneirado a seco em peneira de 0,210 mm (65 mesh). Essa amostra de pó foi levada ao forno mufla para ser transformada em catalisador de CaO pelo processo de calcinação no ar a 1000 °C durante 1 h a uma taxa de aquecimento de 5,6 °C/min. Todas as amostras de catalisador foram armazenadas em dessecador para evitar a reação com o ar antes do subsequente uso. A figura 2 mostra um fluxograma do processo desde a coleta ao produto final.

Figura 2. Fluxograma representando da coleta até a calcinação das cascas de ovo.

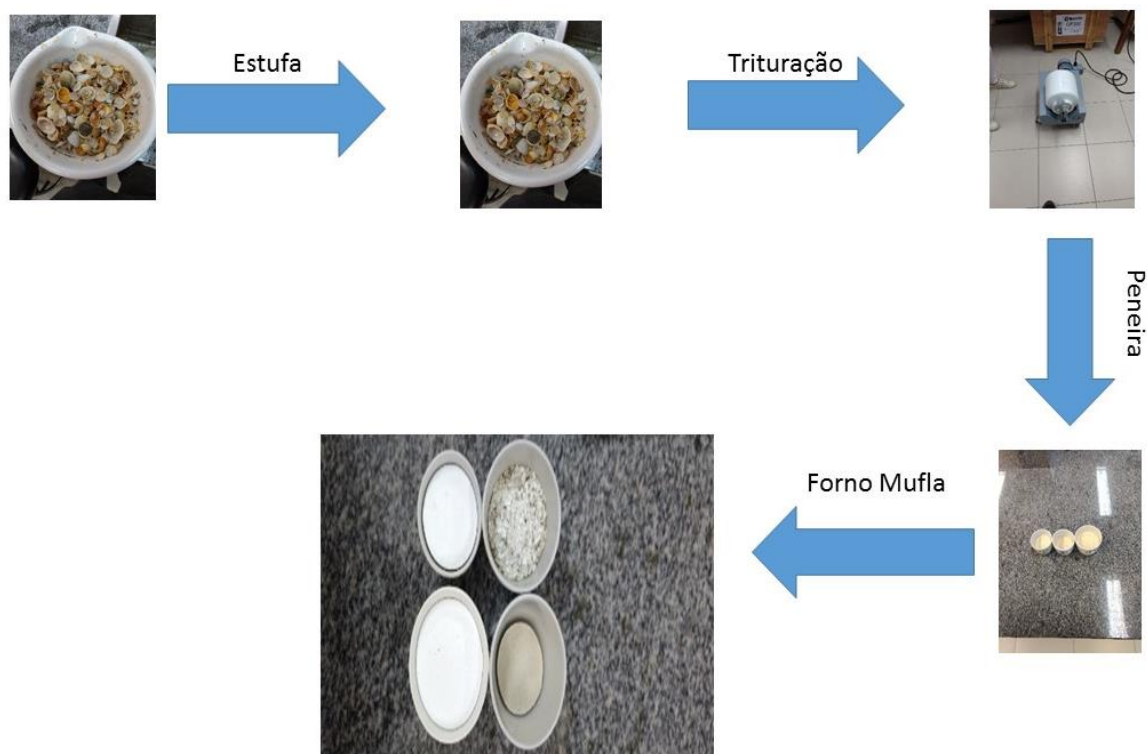


Fonte: Autor (2018).

### 3.2.2 Catalisador obtido através da concha do mar

As conchas do mar foram coletadas na praia de Barra do Cunhaú localizada a aproximadamente 93 km de Natal, no litoral do Rio Grande do Norte. Após a coleta, lavou-se as conchas para retirar impurezas como areia e algas, então, lavou-se novamente com água destilada. Em seguida, colocou-se o material na estufa para secagem em um período de 24 h com temperatura acima de  $120 \pm 20$  °C. O material retirado ainda se encontrava muito resistente para triturar manualmente, então o mesmo foi moído em um moinho de bolas para a obtenção de um pó fino e em seguida, foi peneirado a seco em uma peneira de 0,210 mm (65 mesh). O pó resultante foi calcinado no ar a 1000 °C durante 1h à uma taxa de aquecimento de 5,6 °C/min. Todas as amostras foram armazenadas em dessecador para evitar a reação com o ar antes do subsequente uso. A figura 3 mostra um fluxograma do processo desde a coleta ao produto final.

Figura 3. Fluxograma representando da coleta até a calcinação das conchas do mar.



Fonte: Autor (2018)

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A estabilidade térmica dos pós-calcinados foi avaliada por análise termogravimétrica em uma TGA-60-AH (Shimadzu), utilizando cadinhos de alumina com cerca de 20 mg da amostra, sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  numa faixa de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesta análise, a variação da massa do catalisador em atmosfera controlada de nitrogênio foi registrada continuamente em função da temperatura.

As estruturas físicas e químicas das amostras foram avaliadas por difração de raios-x (DRX) e por Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR).

O DRX visa identificar a estrutura cristalina e as fases presentes. Os padrões de difração de raios-x foram gravados em um MAXima\_X XRD-7000 Difratômetro de pó (Shimadzu), utilizando uma fonte de Cu-K ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ), filtro Ni, 30 kV, varredura de  $0,05\text{ (}2\theta\text{)}/5\text{ s}$  na faixa de  $5 - 120^{\circ}$ . O FTIR permite investigar a composição química final da amostra de catalisador. Os espectros

de FTIR dos diferentes catalisadores foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo IR-Prestige-21 (Shimadzu, Tóquio, Japão) através da técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 700 a 5000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e baseados em 20 varreduras.

A morfologia de cada catalisador foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Hitachi Tabletop Microscope TM-3000 com 5kV. Acoplado ao MEV, simultaneamente efetuou as análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) modelo XFlash 430H da Bruker para análise da composição química dos catalisadores.

### 3.4. PREPARO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

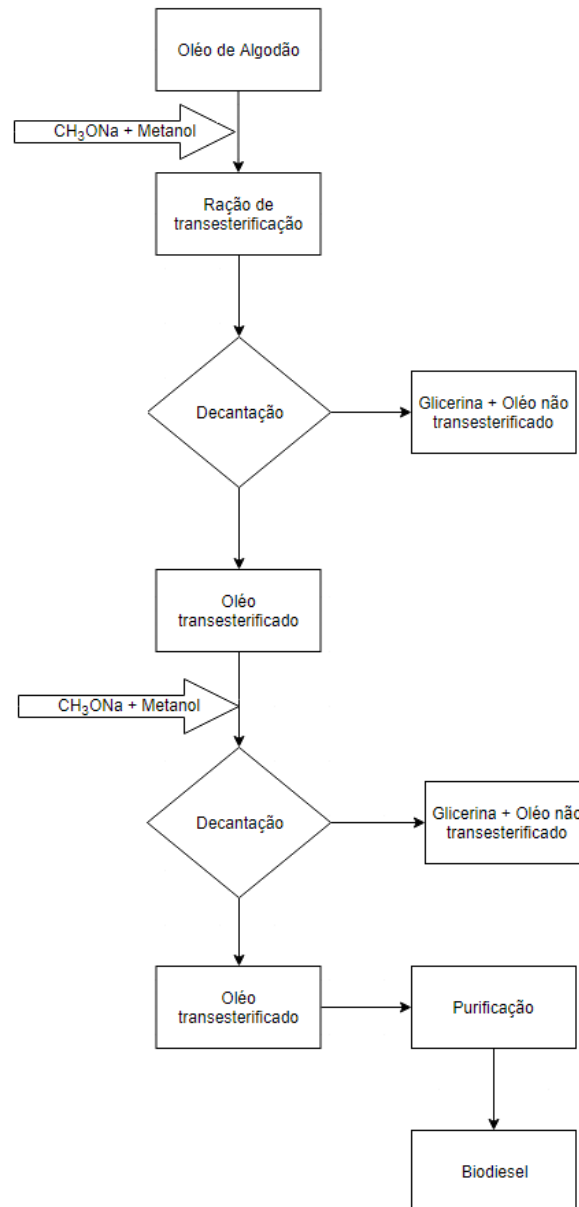
#### 3.4.1. Preparação do biodiesel por catálise homogênea

O biodiesel a partir do óleo de soja refinado foi obtido via catálise homogênea, empregando como catalisador o metóxido de sódio, de acordo com o trabalho de Boog et al., 2011.. Essa amostra de biodiesel foi utilizada como referência no nosso estudo. A razão de 6:1 (metanol:óleo de soja) e uma porcentagem de 0,7 % de catalisador foram utilizadas na reação de transesterificação em duas etapas, na primeira adicionou-se 16% de metanol e 0,56% de metóxido de sódio ao óleo de soja comercial.

Montou-se um sistema composto de chapa de aquecimento com agitação magnética e um condensador acoplado a fim de evitar volatilização do álcool. Dessa forma, a reação foi realizada à temperatura de aproximadamente  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, sob refluxo. Após a reação, os produtos obtidos foram colocados em um funil de decantação para que as duas fases se definissem. A fase inferior (óleo de soja não transesterificado e glicerina) foi descartada e a fase superior seguiu para a próxima etapa. Na segunda etapa, adicionou-se 4,0 % m/m de metanol e 0,14 % m/m do metóxido de sódio, ambas as porcentagens em relação ao óleo, na temperatura de aproximadamente  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por mais 1 hora, sob refluxo. Após a segunda etapa da reação, os produtos foram novamente colocados num funil de decantação até que as duas fases se separassem. A fase inferior (glicerina) foi armazenada. E a fase superior foi lavada com cinco porções de água destilada a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  aquecida em um banho maria (GUIMIS, Q334M-28) para retirada dos resíduos de metanol e catalisador. O biodiesel

após ter realizado esse processo de lavagem foi então submetido para análises de controle de qualidade. O seguinte fluxograma apresenta o processo.

Figura 4. Fluxograma da produção de biodiesel utilizando catalisador homogêneo metóxido de sódio.



Fonte: Autor (2018).

### 3.4.2. Preparação do biodiesel por catalise heterogenea

#### 3.4.2.1. Empregando como catalisador a casca de ovo

O preparo do biodiesel, a partir do óleo de algodão e empregando casca de ovo como catalisador natural heterogêneo, foi realizado na mesma montagem experimental sob refluxo da reação por catalise homogênea. Inicialmente, empregou-se uma concentração de catalisador maior na reação, e manteve-se a porcentagem

de 20% de metanol em relação ao óleo. A porcentagem maior de catalisador heterogêneo (5% de pó de casca de ovo) comparada a porcentagem do catalisador homogêneo (0,7% de  $\text{CH}_3\text{NaO}$ ) foi utilizada no ensaio catalítico, uma vez que a interação do catalisador sólido é menor que os reagentes líquidos da reação de transesterificação. Pesou-se uma quantidade correspondente de 5% m/m de casca de ovo calcinada (catalisador) e dispersou em metanol. E, então, essa mistura de catalisador e metanol foi adicionada no óleo de algodão. A mistura de catalisador e metanol foi previamente ativada, deixada em agitação e refluxada a  $40\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h e, em seguida, realizou-se a transesterificação. A reação foi realizada em uma etapa e conduzida sob agitação e refluxo a  $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 3 horas. Durante a reação, observou-se a formação de um material pastoso. Ao final da reação, essa mistura pastosa resultante foi transferida para um balão de decantação e não foi observado uma separação das fases, mesmo depois de 24 h. Após esse tempo, tentou-se realizar uma filtração simples, onde essa mistura pastosa foi passada em um papel qualitativo (NALGON,  $80\text{g/m}^2$ ), a fim de separar o produto do catalisador sólido. Não foi possível realizar essa filtração desejada, uma vez que essa grande quantidade de material pastoso, causava entupimento no papel, dificultando a passagem do produto líquido.

Na tentativa de contornar esses problemas experimentais encontrados nesse primeiro ensaio catalítico apresentados na seção anterior, e mediante uma pesquisa de algumas condições reacionais encontradas na literatura, resolveu-se aumentar tanto a concentração de catalisador para 10% m/m bem como também a concentração de metanol para 30% m/m. A mistura de catalisador e metanol foi previamente ativada, deixada em agitação e refluxada a  $40\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h e, então, adicionou-se óleo de algodão a essa mistura. Dessa forma, a reação de transesterificação foi realizada à  $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  sob refluxo durante 3 horas. Durante a reação, já se observou um aspecto de cor e uma melhor interação dos componentes da mistura, bem diferente do primeiro teste reacional. Ao término da reação, a mistura foi submetida a uma filtração a vácuo utilizando uma bomba com auxílio de um papel quantitativo (UNIFIL, 150 mm). A mistura foi filtrada mais rapidamente no funil de büchner e o produto coletado no kitassato. E, em seguida, transferido para o balão de decantação. Nesta etapa, observou-se a definição das fases biodiesel e glicerina, e então, foi possível a separação entre as fases. A fase de biodiesel foi lavada com



porções de água aquecida a 60 °C e após essa purificação, foi submetida às análises de controle. Nomeou-se essa amostra por C.O.

#### 3.4.2.2. Empregando como catalisador as cascas de conchas calcinadas

O preparo do biodiesel, a partir do óleo de algodão e empregando cascas de conchas como catalisador natural heterogêneo, é similar ao procedimento empregando as cascas de ovos, visto que deve seguir os mesmos passos estabelecidos no estudo para ao final comparar os mesmos. (Seção 3.4.2.1)

Inicialmente, empregou-se uma concentração de catalisador maior na reação, e manteve-se, a porcentagem de 20% de metanol em relação ao óleo. A porcentagem maior de catalisador heterogêneo (5% de pó de casca de conchas) comparada a porcentagem do catalisador homogêneo (0,7% de  $\text{CH}_3\text{NaO}$ ) foi utilizada no ensaio catalítico, uma vez que a interação do catalisador sólido com o óleo é menor que os reagentes líquidos (mesma fase que o óleo de algodão) na reação de transesterificação. Pesou-se uma quantidade correspondente de 5% m/m de casca de conchas calcinadas (catalisador) e dispersou em metanol. E então, essa mistura de catalisador e metanol foi adicionada no óleo de algodão. A mistura de catalisador e metanol foi previamente ativada, deixada em agitação e refluxada a 40 °C ± 10 °C durante 1 h e em seguida, realizou-se a transesterificação. Realizou-se a reação em uma única etapa e conduzida sob agitação e refluxo a 60 °C ± 10 °C, durante 3 horas. Durante a reação, observou-se a formação de um material pastoso com aspectos esverdeado (possível contaminação em uma das etapas) e que ainda, apresentava um cheiro forte de álcool residual. Ao final da reação, essa mistura pastosa resultante foi transferida para um balão de decantação e não foi observado uma separação das fases, mesmo depois de 24 h. Embora tenha se observado essas inconveniências no processo, submeteu-se essa amostra a uma análise física e química, para verificar a ocorrência ou não da reação de transesterificação. Tal amostra foi nomeada de NCC.

Realizou-se uma nova coleta de conchas e novos ensaios catalíticos. Mediante a uma nova coleta de conchas em uma quantidade maior, houve uma nova tentativa de produção de biodiesel empregando conchas do mar como catalisador, aumentou-se tanto a concentração de catalisador para 10% m/m bem como também a concentração de metanol para 30% m/m. A mistura de catalisador e metanol foi previamente ativada, deixada em agitação e refluxada a 40 °C ± 10 °C durante 1 h, e então adicionou-se óleo de algodão a essa mistura. Dessa forma, a reação de

transesterificação foi realizada à  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  sob refluxo durante 3 horas. Durante a reação, já se observou um aspecto de cor e uma melhor interação dos componentes da mistura, bem diferente do primeiro teste reacional. Ao término da reação, a mistura foi submetida a uma filtração a vácuo utilizando uma bomba com auxílio de um papel quantitativo (UNIFIL, 150 mm). A mistura foi filtrada mais rapidamente no funil de büchner e o produto coletado no kitassato, e em seguida transferido para o balão de decantação. Nesta etapa, observou-se a definição das fases biodiesel e glicerina, e então foi possível a separação entre as fases. A fase de biodiesel foi lavada com porções de água aquecida a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  e após essa purificação, foi submetida às análises de controle, tal amostra recebeu o nome de CC.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

#### 3.5.1 Rendimento

O rendimento do biodiesel (R%), é a quantidade de biodiesel obtida ao final do processo a partir da quantidade de óleo (*M<sub>óleo</sub>*) utilizada no início. Para o cálculo do rendimento alguns procedimentos anteriores devem ser tomados, após a etapa de lavagem do biodiesel, colocou-se o produto em um béquer e então o levou ao banho maria e deixou-se o mesmo por 30 min à  $60^{\circ}\text{C}$ , em seguida retirou-se o béquer com produto e deixou-se o produto atingir a temperatura ambiente, pesou-se e anotou-se a massa obtida (*M<sub>bio</sub>*). Calcula-se o rendimento através da seguinte fórmula:

$$R \% = \frac{M_{bio}}{M_{\text{óleo}}} \times 100\% \quad \text{Equação 1.}$$

#### 3.5.2 Índice de acidez

A metodologia aplicada para obtenção deste índice foi uma titulação utilizando um indicador visual afim de encontrar o valor da acidez do biodiesel, realizou-se esta análise através de certas adaptações da metodologia utilizada por Tubino e Aricetti (2011), que utiliza solventes menos tóxicos do que o método oficial.

Antes das determinações do índice de acidez, as amostras de biodiesel foram submetidas a secagem. Pesou-se 20 g das amostras e misturou-se magneticamente com 2 g (10% de massa da amostra) de sulfato de sódio anidro e, em seguida, essa mistura foi aquecida a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  em chama de aquecimento com agitação. Em seguida, a

amostra foi filtrada a quente em papel filtro qualitativo (NAIGON-3 micras) e armazenada em béquer vedado com plástico até o início das análises.

Preparou-se o solvente de titulação com a mistura de 50 mL de água destilada com 50 mL de álcool etílico P.A. Pesou-se cerca de 20,0 g de amostra em um frasco de titulação. Em seguida, adicionou-se 75 mL de etanol 50% e cinco gotas de fenolftaleína. Titulou-se com a solução padronizada aquosa de NaOH 0,02 mol.L<sup>-1</sup> até apresentarem a coloração rosa. Este mesmo procedimento foi realizado para o branco a fim de descontar a sua acidez daquelas obtidas para as amostras. O índice de acidez para as amostras foi calculado de acordo com a equação 2.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(A-B) \times C \times 56,1}{M} \text{ mg NaOH/g} \quad \text{Equação 2.}$$

Onde:

A = volume de NaOH gasto na titulação da amostra (ml);

B = volume de NaOH gasto na titulação da solução branco (ml);

C = Concentração molar da solução de NaOH (mol/L);

M = Massa da amostra do biodiesel (g).

### 3.5.3 Índice de Iodo

As determinações do índice de iodo das amostras de biodiesel foram realizadas utilizando o método modificado de Friedmann [Aricetti, 2009]. Pesou-se aproximadamente 0,1 g de amostra de biodiesel e dissolveu-se em 15 ml de álcool etílico sob agitação magnética durante 2 minutos. Após a solubilização da amostra, adicionou-se 20 mL da solução etanólica de iodo 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, sob agitação. Em seguida, adicionou-se 200 mL de água destilada e gelada. A solução teve agitação reduzida para lenta, onde permaneceu durante mais 5 minutos.

Em seguida, a solução foi titulada com solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até adquirir cor levemente amarela, posteriormente adicionou-se 3 mL de solução de amido até aparecer a cor azul característica. Dando continuidade a titulação, até o desaparecimento da cor azul. O ponto final da titulação contendo a amostra foi uma coloração branca com aparência leitosa. Todas as titulações de amostra foram acompanhadas por uma prova de branco. O índice de iodo foi calculado pela equação 3. Toda a preparação dos reagentes utilizados para obtenção do índice de iodo seguem no anexo.

Para calcular o índice de iodo utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{índice de Iodo} = \frac{(B-A) \times C \times 12,69}{M} \text{ (g/100 g de amostra)} \quad \text{Equação 3}$$

A = volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gasto na titulação da amostra (mL);

B = Volume de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gasto na titulação da prova em branco (mL);

C = Concentração da solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mol/L);

M = Massa da amostra (g).

#### 3.5.4. Análise por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A determinação do teor de ésteres metílicos nas diferentes amostras de biodiesel, obtida via catalise heterogênea, foi avaliada por ressonância nuclear magnética protônica (próton nuclear magnetic resonance – <sup>1</sup>H-NMR). O cálculo da taxa de conversão em ésteres metílicos se baseia na razão entre a área do singlete dos prótons da metila, diretamente ligada à carboxila do metil éster (CH<sub>3</sub>OCO<sup>-</sup>), e a área dos sinais dos seus prótons metilênicos α-carbonílicos (-OCOCH<sub>2</sub>-). O resultado é então, multiplicado pelo fator 2/3, que corresponde a quantidade de átomos de hidrogênio presentes na molécula dos ésteres metílicos envolvidos no cálculo, ou seja, há dois hidrogênios carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. Desta forma, iguale-se a área dos sinais dos prótons envolvidos (Gelbard et al., 1995).

Para a obtenção dos espectros de RMN <sup>1</sup>H, 200 µL de cada amostra foram dissolvidos em 600 µL de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>), contendo tetrametilsilano (TMS), e os espectros foram obtidos, em triplicata, no espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500 MHz. Foram utilizadas as seguintes condições experimentais: sequência de pulso zg30, janela espectral de -4,00 a 16,00 ppm, espectro com 32768 pontos, pulso de 90° calibrado de 11,75 µs, intervalo entre os pulsos de 5 s e 16 varreduras.

#### 3.5.5. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Espectroscopia no Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared*) é uma das técnicas usadas na análise do biodiesel, que permite determinar os modos vibracionais da composição química básica do biocombustível (Oliveira et al., 2006).

Esta técnica pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibrações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de *níveis vibracionais*). Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico [Guillén et al., 1999].

Os espectros de FTIR do óleo de soja e algodão e das amostras de biodiesel com os catalisadores, foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) modelo IR-Prestige-21 (Shimadzu, Tóquio, Japão) através da técnica de reflectância total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 700 a 5000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e baseados em 20 varreduras.

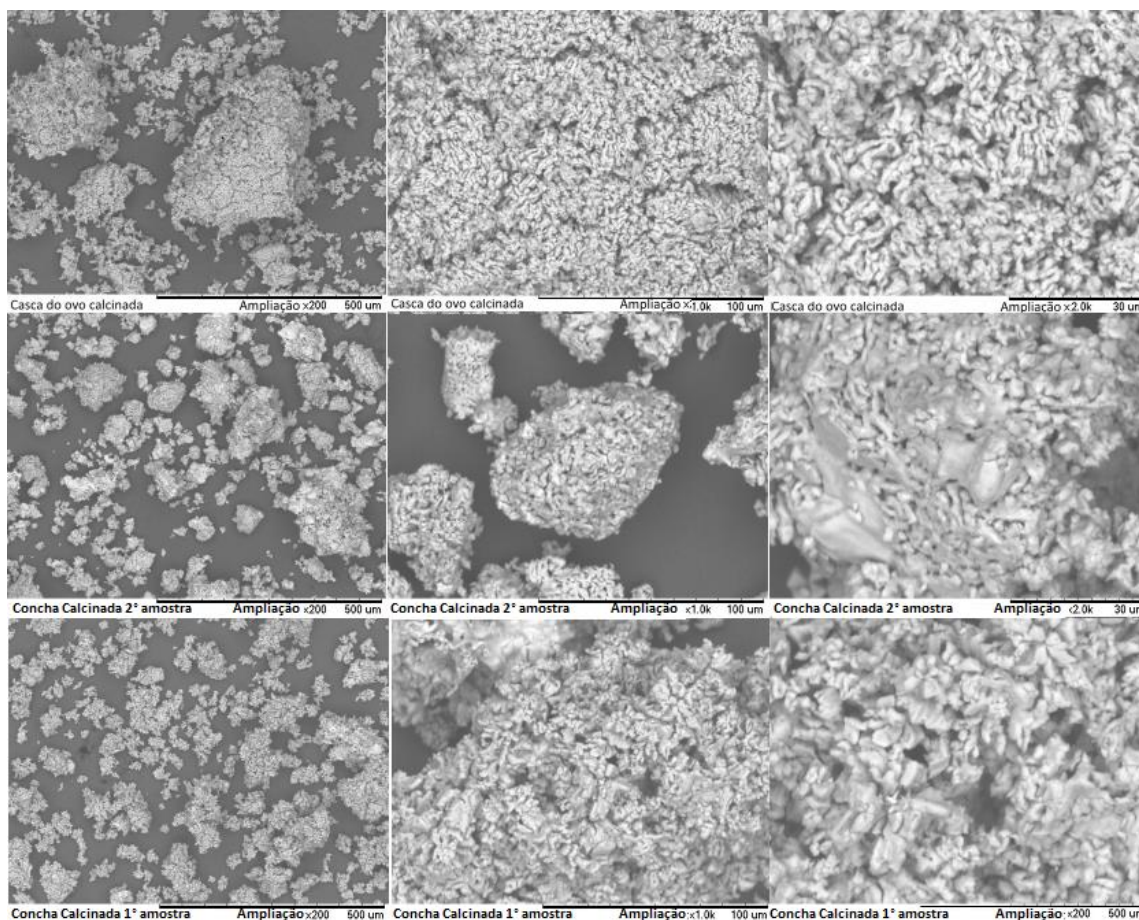
#### **4.0. RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES REALISADAS NAS AMOSTRAS DE BODIESEL E CATALISADORES NATURAIS**

##### **4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS OBTIDOS**

###### **4.1.1. Análise por MEV e EDS**

Os catalisadores heterogêneos obtidos a partir de cascas de ovos e conchas foram preparados por calcinação a temperatura de 1000 °C. A forma e o tamanho desses catalisadores, após esse processo de calcinação, podem ser visualizados a partir de imagens de MEV (Figura 5).

Figura 5. MEV da casca de ovo calcinada (CO), da concha calcinada 2° coleta (CON) e da 1° coleta (NCC).

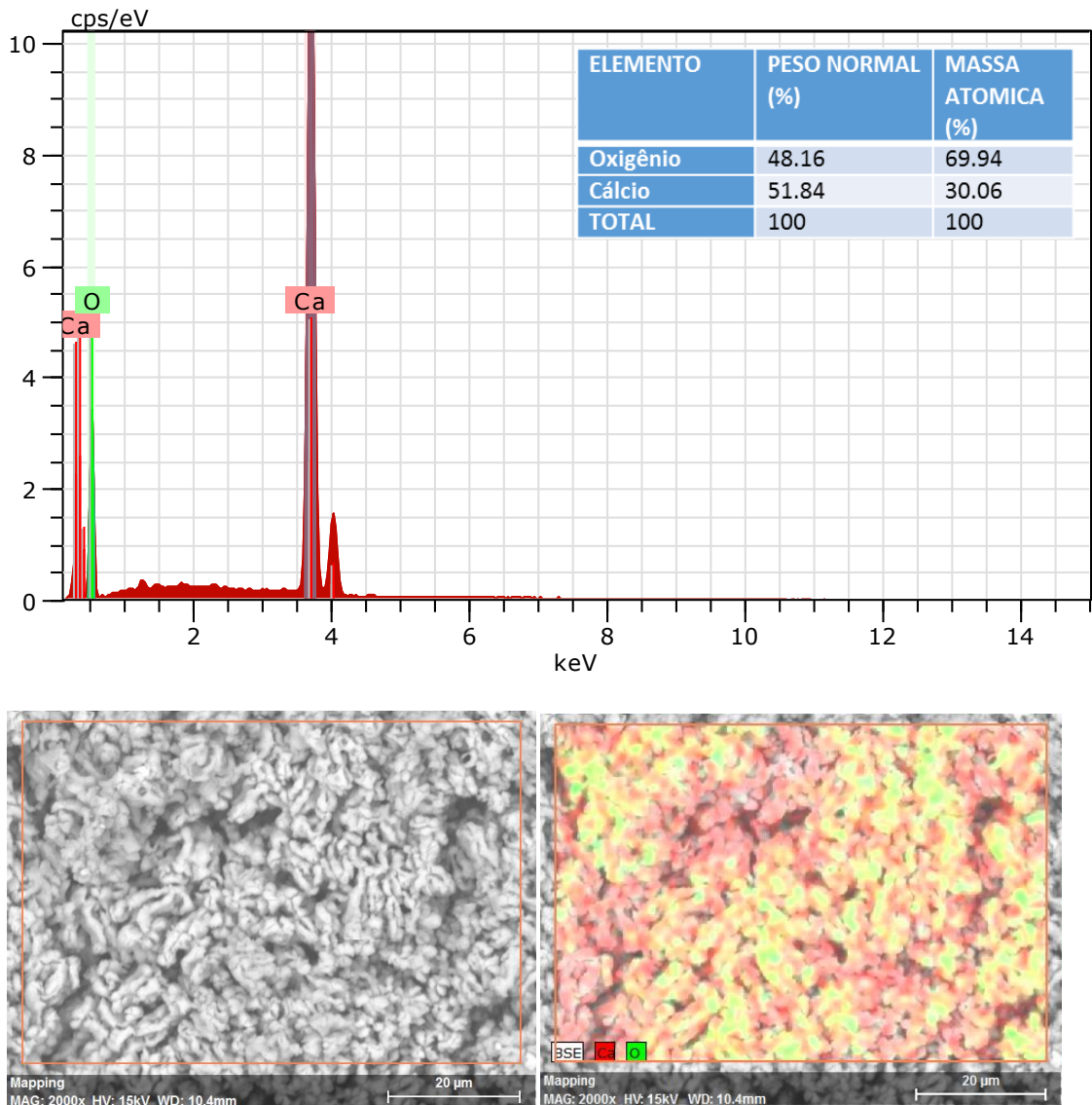


Fonte: Autor (2018)

Observa-se o tamanho das partículas na ordem acima de 100  $\mu\text{m}$ , as partículas se mostram aglomeradas, bastante porosas e com estrutura irregular. Cada amostra apesar de se assemelharem em características gerais, apresentou tamanho e formas diversas entre elas.

A análise de espectrômetro de dispersão de energia (EDS) revelou a composição química elementar, do ingrediente ativo  $\text{CaO}$ , nos catalisadores. A Tabela presente na figura 6 apresenta a composição elementar dos materiais a 1000  $^{\circ}\text{C}$ , mostrando que o cálcio e o oxigênio são os elementos predominantes na composição da casca do ovo. Ainda na figura 6, mostra o mapeamento qualitativo dos elementos indicando também a alta presença, como esperado, de cálcio e oxigênio.

Figura 6. EDS qualitativo e quantitativo da amostra de casca de ovo calcinada.

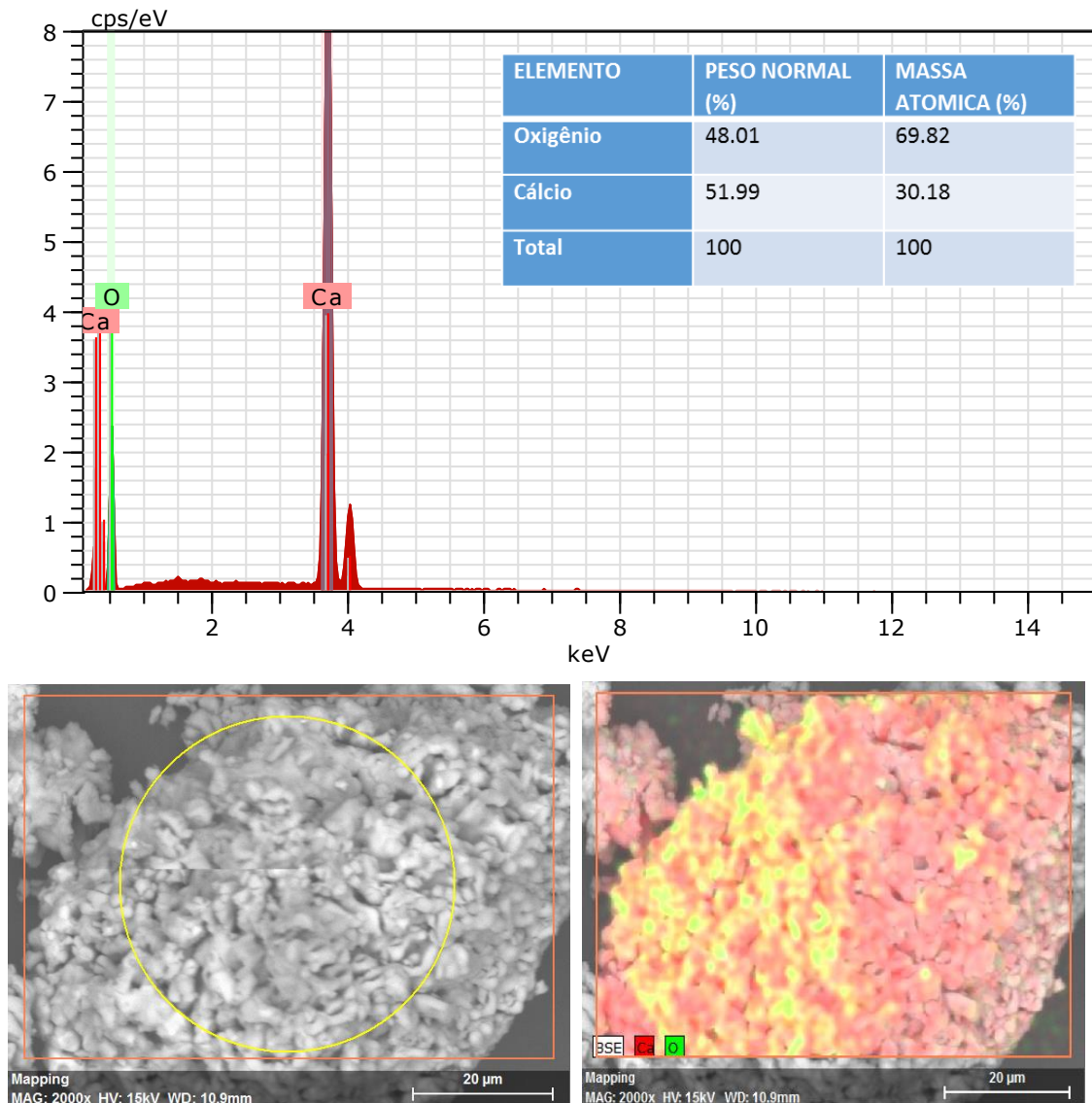


Fonte: Autor (2018)

Na Figura acima, observa-se claramente a presença de apenas dois picos, de cálcio e oxigênio. Tais elementos provêm do  $\text{CaCO}_3$  presente na constituição da casca de ovo.

As Figuras 7 e 8 mostra o resultado de EDS para as amostras de conchas calcinada da 2ª coleta (CON) e 1ª coleta (NCC), respectivamente.

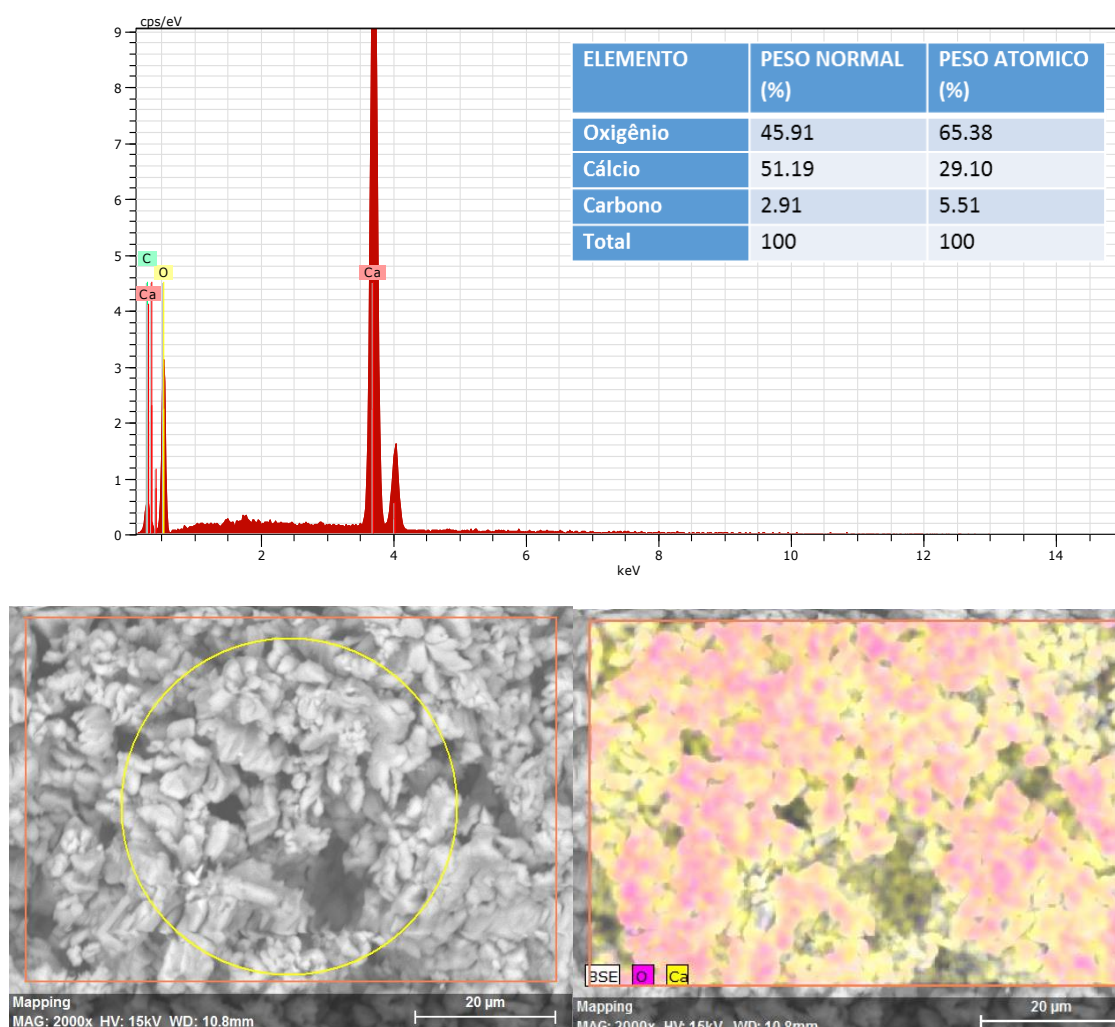
Figura 7. EDS qualitativo e quantitativo da amostra da 2ª coleta de concha calcinada.



Fonte: Autor (2018).



Figura 8. EDS qualitativo e quantitativo da amostra da 1ª coleta de concha calcinada.



Fonte: Autor (2018).

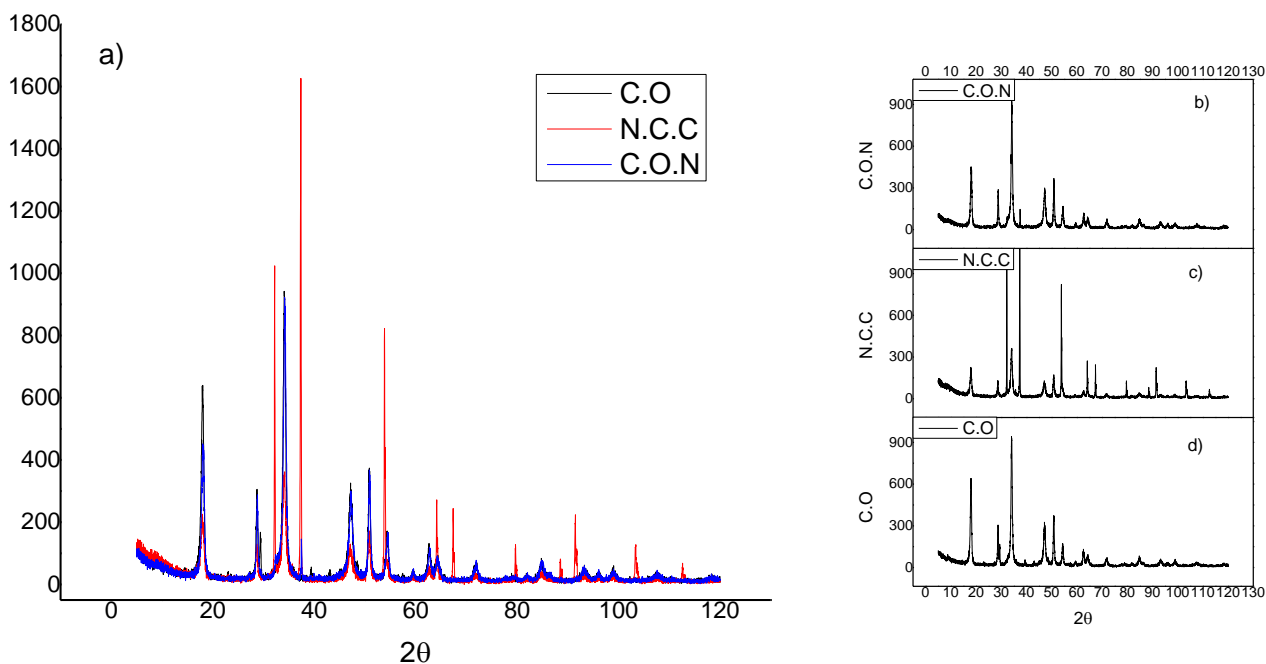
As tabelas inseridas nas figuras mostram a composição elementar da concha a 1000 °C, mostrando que o cálcio e o oxigênio são os elementos predominantes também na composição da concha. Esses elementos apresentados são provenientes do  $\text{CaCO}_3$ , substância inorgânica predominante da concha antes de ser calcinada. Na figura 8, mostrou um pequeno nível de carbono na zona selecionada para o estudo, que sugerimos ser da fita de carbono, uma vez que a amostra seca foi fixada com o auxílio de uma fita adesiva de carbono no suporte metálico, para ser analisada. (MELO, A.J.O et al. 2015).

#### 4.1.2. Análise por DRX

A análise de DRX foi efetuada para as cascas de ovos e conchas calcinadas (figura 5). A análise dos difratogramas representados na figura 9 permite identificar

alguns picos característicos do óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) e carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>).

Figura 9. Análise de DRX para as amostras calcinadas: a) gráfico conjunto da análise por DRX das amostras de catalisadores; b) gráfico isolado da análise por DRX da amostra do catalisador obtido a partir da 2<sup>o</sup> coleta (CON); c) gráfico isolado da análise por DRX da amostra do catalisador obtido a partir da 1<sup>o</sup> coleta (NCC); d) gráfico isolado da análise por DRX da amostra do catalisador obtido a partir da casca do ovo.



Fonte: Autor (2018)

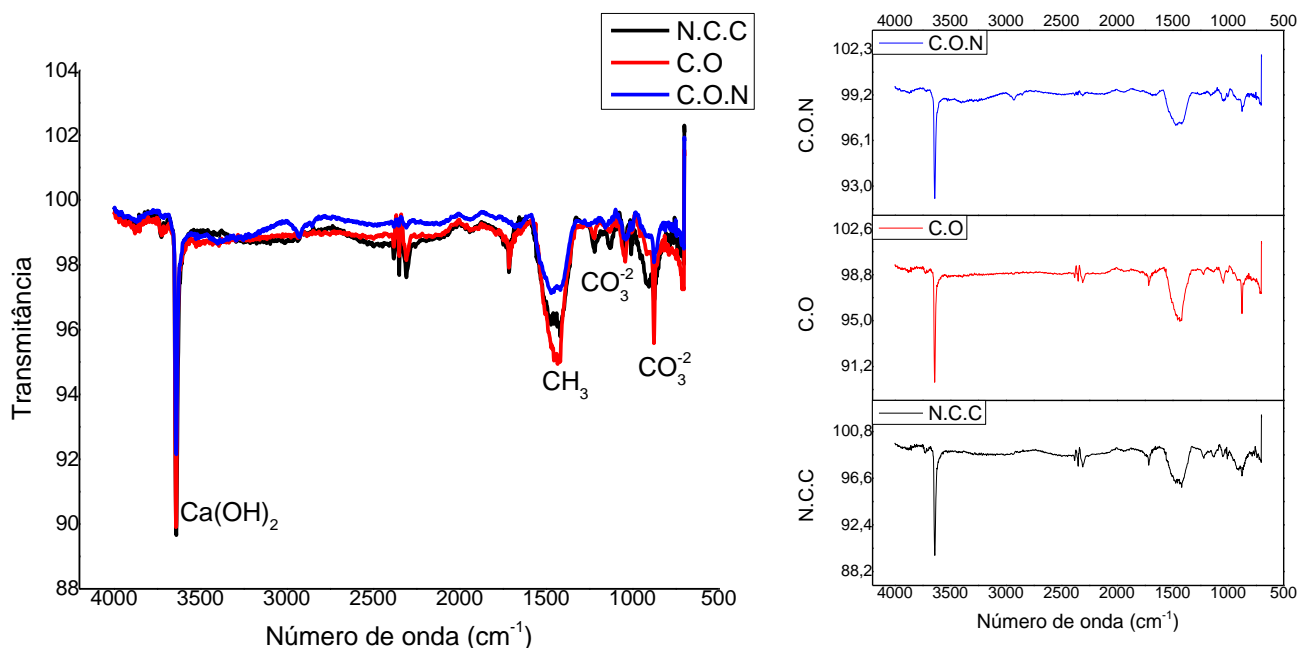
Nos difratogramas é possível identificar alguns picos intensos característicos de CaO, caracterizados pelas reflexões a  $2\theta = 33$  e  $54$ . Os picos estreitos e intensos dos catalisadores calcinados definem a estrutura bem cristalizada do catalisador. Nestas amostras catalíticas é presumível a presença de algumas impurezas, evidenciada pela existência de outros picos, como em  $2\theta = 17,88$  e  $28,53$  tais picos indicam o contaminante de Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaCO<sub>3</sub>. A presença de contaminantes era esperado visto que o CaO é um material que absorve água do ambiente, a absorção de água é evidenciada na presença do hidróxido de cálcio, a presença de CaCO<sub>3</sub> indica que o material não foi todo calcinado, entretanto os índices de CaO se mostram satisfatório, indicando que a calcinação a esta temperatura foi eficiente. (PATIL, Suresh. 2013)

Em uma análise comparativa dos difratogramas observa-se a semelhança entre os picos presentes nas amostras de CO e CON, indicando que os dois possuem estruturas cristalinas idênticas, já a amostra de NCC apresentou um pequeno deslocamento dos picos em comparação com as outras amostras. Essa diferença pode significar uma composição cristalina diferente da esperada ou que a amostra apresenta níveis de contaminantes inesperados como o hidróxido de cálcio.

#### 4.1.3. Análise por infravermelho

No processo de calcinação que consistiu em se elevar a temperatura das amostras a 1000 °C durante 1h, ocorreu como esperada, a decomposição do carbonato de cálcio e liberação de CO<sub>2</sub>. O espectro de infravermelho (IV) da figura 10 mostra que o CaO pode absorver instantaneamente umidade e CO<sub>2</sub> do ar, apresentando picos de grupos hidroxila e carbonila.

Figura 10. Espectros de IV para as amostras de casca de ovo e concha calcinadas.



Fonte: Autor (2018)

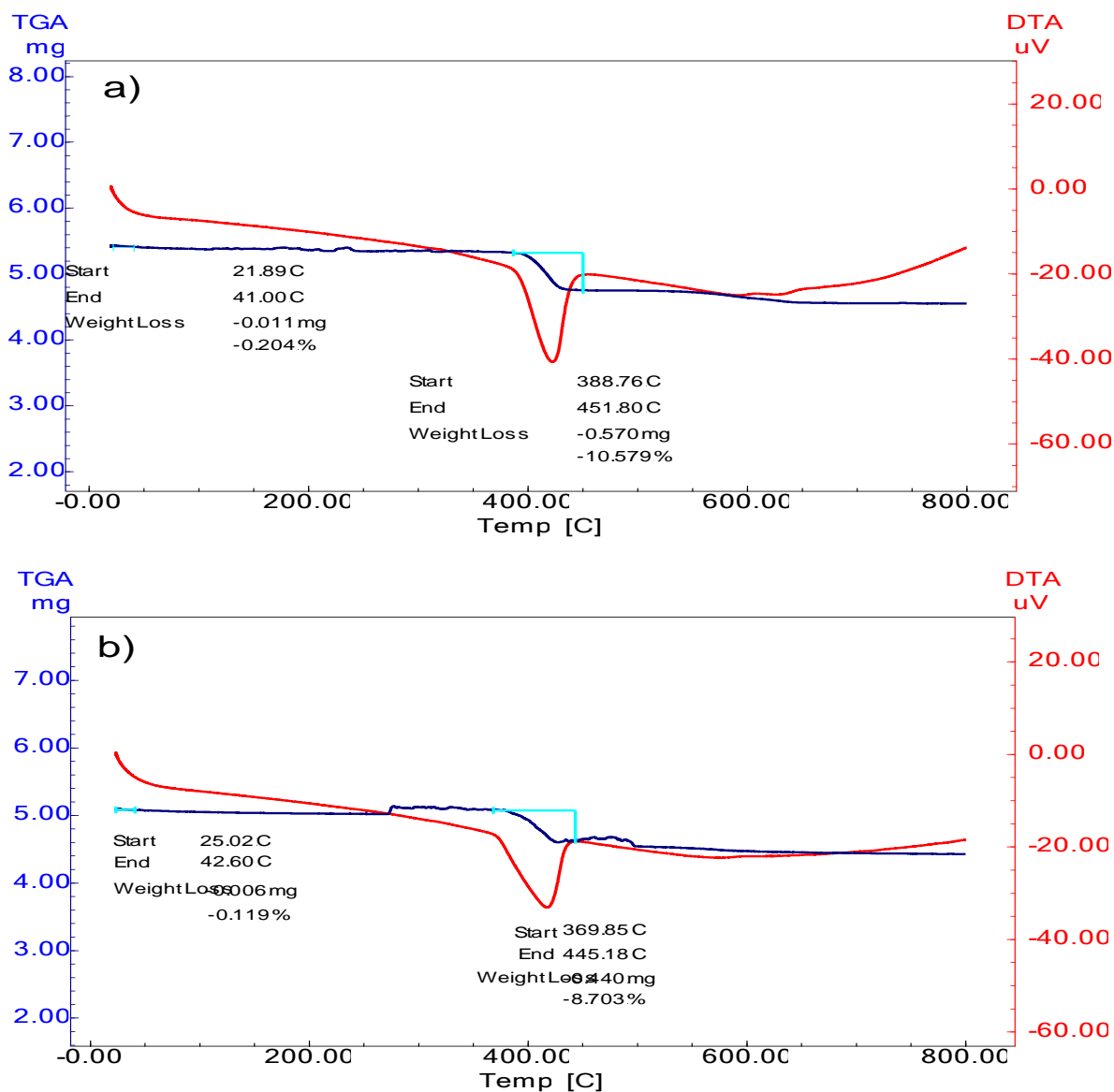
Como observado na figura 10, os espectros de IV foram similares entre as amostras como fica evidenciado na sobreposição dos picos, tal fato demonstra que as transformações térmicas ocorreram igualmente para as três amostras. Dessa forma, após o tratamento térmico dos resíduos a 1000 °C houve o aparecimento do grupo em aproximadamente 3647 cm<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub>, deformação angular do grupo -CH<sub>3</sub> em

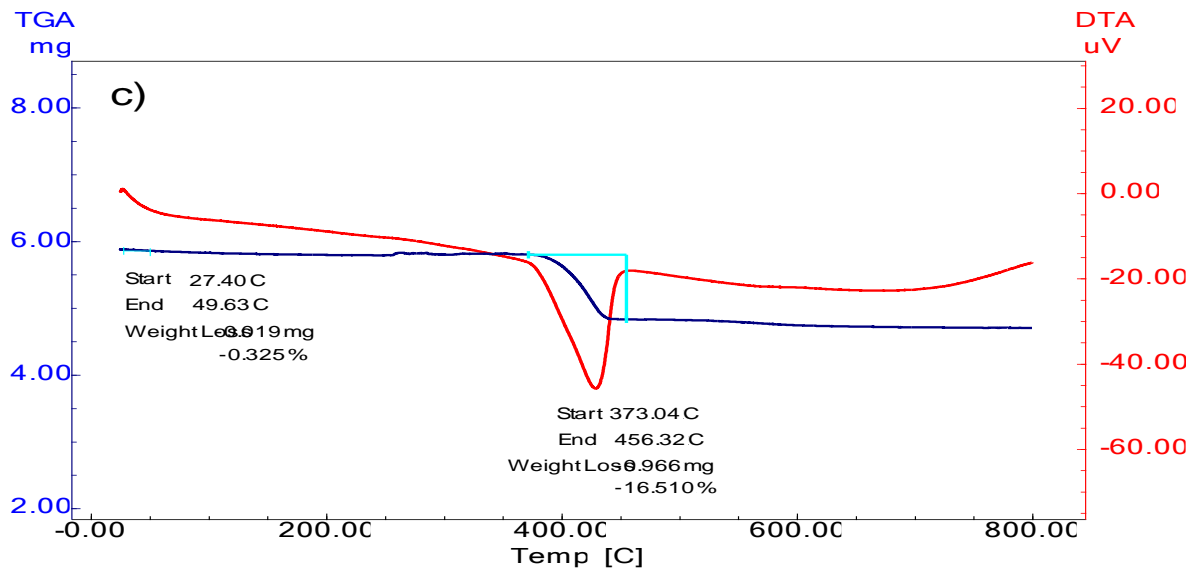
1417  $\text{cm}^{-1}$  e mais bandas em 1039  $\text{cm}^{-1}$  e 873  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas a presença  $\text{CO}_3^{2-}$  (Silverstein, 1998).

#### 4.1.4. Análise termogravimétrica (TG) dos resíduos calcinados

A análise termogravimétrica nos permite analisar a estabilidade térmica dos resíduos estudados após o processo de calcinação. As curvas de TG/DTG para os resíduos da casca de ovo e concha são mostradas na Figura 11.

Figura 11. a) curvas termogravimétricas da casca do ovo (CO); b) curvas termogravimétricas da 2ª coleta das conchas (CON); c) curvas termogravimétricas da 1ª coleta das conchas (NCC).





Fonte: Autor (2018)

Na Figura 11, observa-se que houve uma decomposição em dois eventos térmicos, esses eventos ocorrem em faixas de temperaturas semelhantes, após o segundo evento não ocorre mais variações indicando que o material atingiu a estabilidade, houve diferenças nas perdas de massa para cada resíduo calcinado, o que já se era esperado, visto que se tratam de amostras diferentes. Para Figura 11, a amostra de casca de ovo (CO), observou-se a perda de 0,011 mg (0,204%) entre a temperatura de 21,89 a 40,00 °C, que é atribuída a perda de água fisicamente adsorvida na superfície do material. O segundo evento, entre 388,76 a 451,80°C, perdeu aproximadamente 0,570 mg (10,579%), que pode estar associado com a decomposição de resíduos de carbonato de cálcio e a formação de óxido de cálcio (CaO).

Na Figura 11.b, para amostra da 2° coleta de concha (CON), observou-se um primeiro evento ocorrendo entre as temperaturas de 25,02 a 42,60 °C, com perda de massa 0,006 mg (0,119%) e o segundo evento acontece entre as temperaturas de 369,85 a 445,18 °C com perda de massa em torno de 0,440 mg (8,703%).

Para amostra apresentada na Figura 11.c 1° coleta de concha (NCC), observa-se um primeiro evento ocorrendo entre as temperaturas de 27,40 a 49,63 °C, com perda de massa 0,019 mg (0,325%) e o segundo evento entre as temperaturas de 373,04 a 456,32 °C com perda de massa em torno de 0,966 mg (16,510%).

Os resultados encontrados para a amostra de casca de ovo são comparáveis com os observados por Rodrigues, Aleff Santos e Ávila, Simone G. (2017) que

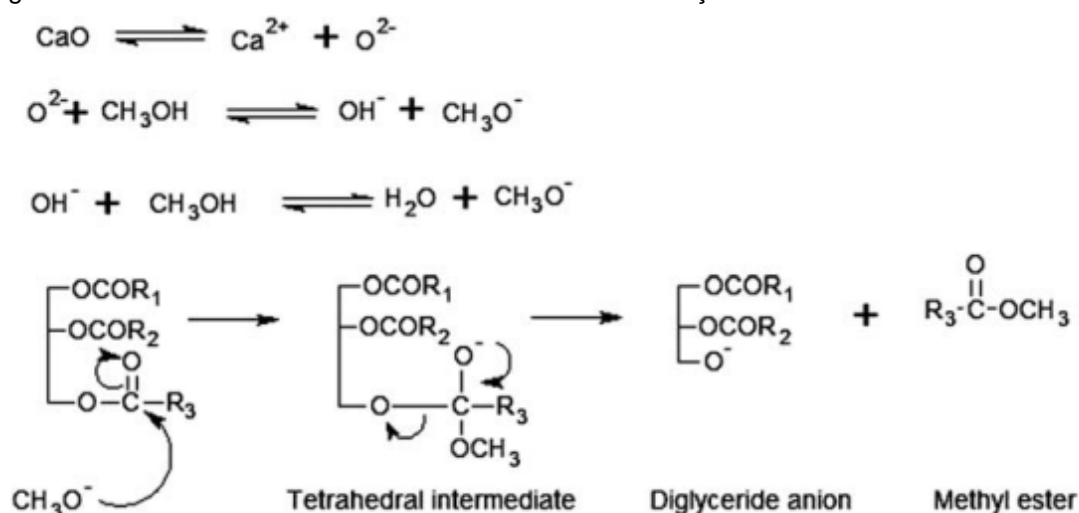
submeteram esses mesmos resíduos ao mesmo tratamento térmico com calcinação por 900 °C e obtiveram resultados na mesma faixa térmica e porcentagem na perda de massa.

Para as amostras de concha os resultados obtidos estiveram na mesma faixa térmica, porem apresentaram uma perda de massa um pouco maior do que encontradas por SILVA, Denyo. (2007) que submeteu as suas amostras a uma calcinação de 900 °C.

#### 4.2 MECANISMO DA REAÇÃO

O mecanismo do CaO nas reações de transesterificação começa com a dissociação do CaO. Em seguida, vem a formação do anion metóxido resultante da reação entre o íon oxigênio-metanol e depois do íon hidróxido-metanol. O ânion metóxido ataca o carbono carbonílico do triglicerideo para formar um intermediário tetraédrico. Então o rearranjo da molécula intermediária forma um mol de ester metílico e diglicerideos. Após, o metóxido ataca outro átomo de carbono carbonílico do diglicerideo resultante, formando outra molécula de éster metílico e monoglicerideos. Finalmente, o metóxido ataca o monoglicerideo produzindo um total de três moles de ésteres metílicos e um mol de glicerol.

Figura 12. Mecanismo do catalisador CaO na transesterificação



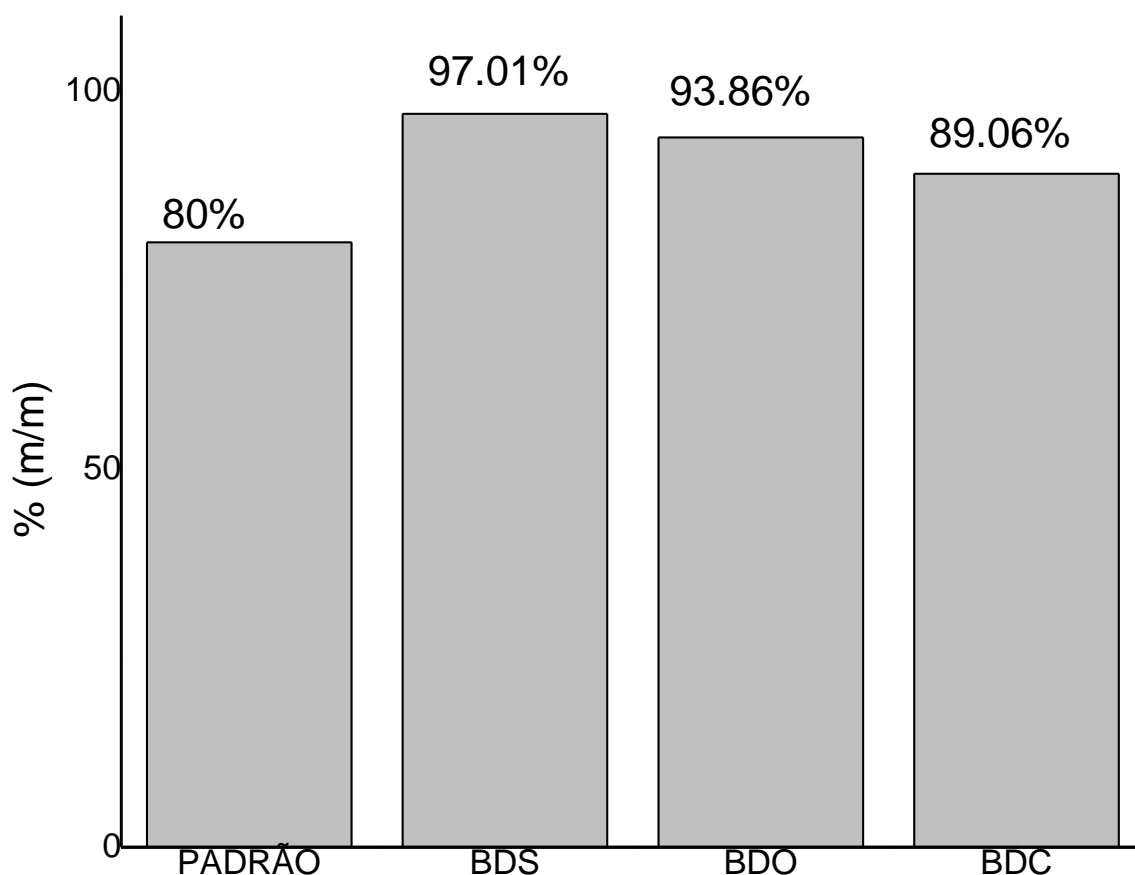
Fonte: BOEY (2009)

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

#### 4.3.1 Rendimento do biodiesel

O rendimento do biodiesel está ligado a diversos fatores como a qualidade do óleo utilizado, o catalisador utilizado e o processo aplicado. Espera-se sempre que o rendimento obtenha bons resultados pois ele é um dos fatores determinantes para validar o processo utilizado na produção do biodiesel. A figura 13 apresenta um gráfico de colunas com os valores obtidos nas amostras.

Figura 13. Rendimento das amostras de biodiesel produzidos.

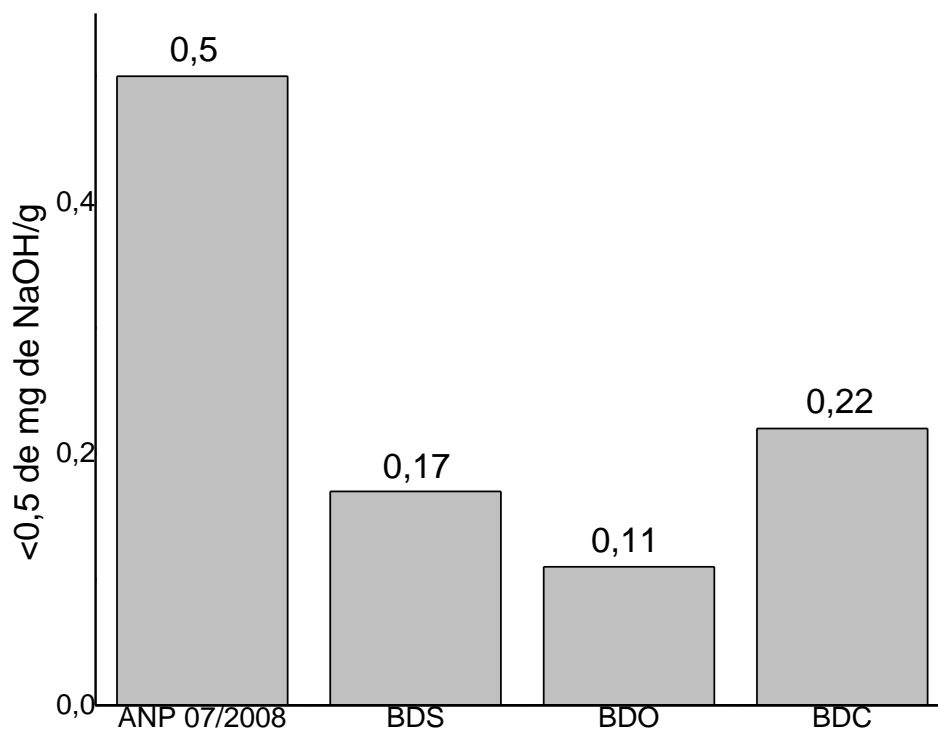


Os rendimentos apresentados no Figura 13, mostram que para todas as amostras obteve-se êxito na produção de biodiesel com um bom rendimento, em diversos trabalhos publicados os rendimentos apresentados sempre estiveram em uma faixa parecida como no trabalho de Wei, Ziku (2009) que obteve um rendimento de 95% utilizando a casca de ovo como catalisador, já para o rendimento utilizando conchas calcinadas obteve-se rendimentos superiores do que os apresentados no trabalho de Nakatani, Nobutaki (2009).

### 4.3.2 Determinação do índice de acidez do biodiesel

O biodiesel produzido no Brasil deve apresentar um índice de acidez inferior a 0,5 mg de NaOH/g segundo ANP 07/2008, o índice de acidez está ligado a quantidade de ácidos graxos livres presentes na amostra, a presença destes ácidos pode ser relacionada com a quantidade de degradação dos ésteres de ácidos graxos durante a produção de biodiesel. Segundo Visentainer e Santos Júnior (2013), a reação de saponificação produzida pelos ácidos graxos livres, dificulta a produção de biodiesel já que eles aumentam a solubilidade dos ésteres formados em meio ao glicerol, atrapalhando a separação de fases ou até ocorrendo perda dos ésteres na hora da separação do glicerol com o biocombustível. Além do mais, o alto nível de acidez pode causar outros problemas, por exemplo, em relação a estocagem, um material que apresenta um índice acima do proposto, apresenta uma alta taxa de corrosão além de perda do material. Os índices de acidez encontrados para as amostras de biodiesel obtidas com óleo de soja (BDS), biodiesel obtido com casca de ovo (BDO), biodiesel obtido com concha (BDC) são mostrados na Figura 14.

Figura 14. Índice de acidez das amostras de biodiesel produzidos.



Fonte: Autor (2018)



Os valores obtidos do índice de acidez para os biodieseis produzidos apresentaram na faixa de 0,11 a 0,22 mg de NaOH/g. Dessa forma, os resultados demonstram acidez abaixo do valor especificado pela norma da ANP, indicando que o produto apresenta uma alta qualidade. Destacando-se também que o biodiesel produzido através da casca de ovo (catalisador heterogêneo), apresentou um índice de acidez inferior ao biodiesel produzido, através da catalise homogênea. Quando se compara os resultados obtidos nos índices de acidez das amostras com o trabalho desenvolvido por Carvalho, Adeilson (2018) nota-se que se obteve índices de acidez inferiores ao dele, o mesmo utilizou óleo de algodão, porém não obteve resultados satisfatórios como os nossos.

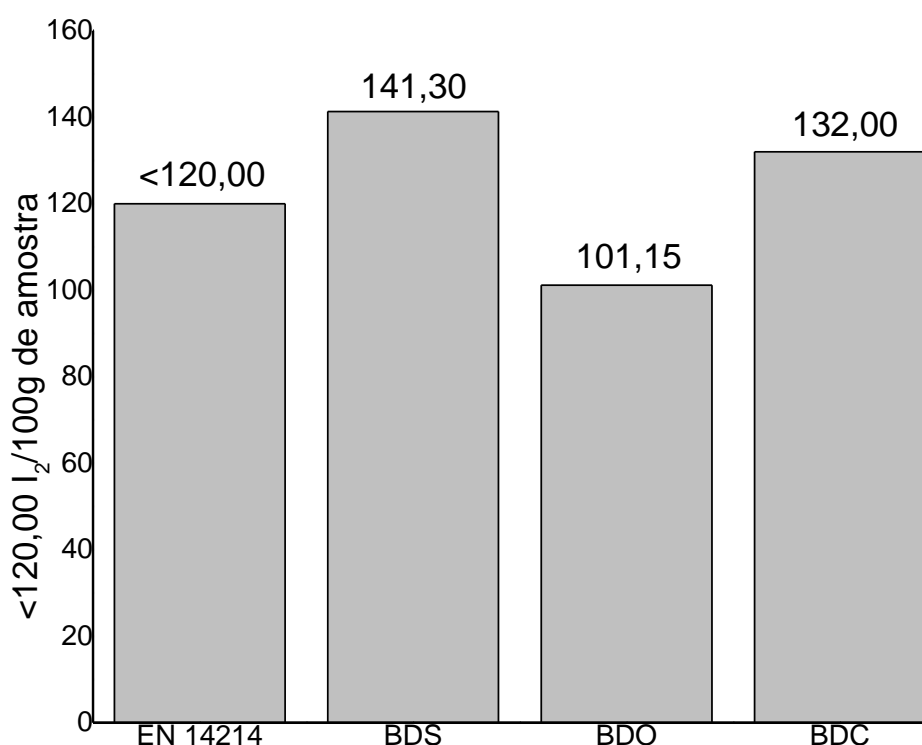
#### **4.3.3 Determinação do índice de iodo do biodiesel**

A Agência Nacional do Petróleo, diferente do índice de acidez, não estabelece valores que determinam um máximo ou um mínimo para o índice de iodo. Já segundo estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN) preconiza que os índices de iodo devem corresponder a um valor máximo de 120 I<sub>2</sub>/100g de amostra. O índice de iodo mostra, em média, a quantidade de insaturações presentes no biodiesel, segundo LÔBO (2009); o número de insaturações tem efeitos em diversos pontos como na densidade e viscosidade do produto e ainda mais importante na estabilidade oxidativa do biodiesel. LÔBO (2009) também mostra que visto que o nível de saturação aumenta o tamanho da cadeia carbônica ele por consequência aumenta a viscosidade, a alta viscosidade implica problemas na queima do biodiesel diminuindo sua eficiência e aumentando a deposição de resíduos no motor. Os índices de iodo encontrados para as amostras de biodiesel obtidas com óleo de soja (BDS), biodiesel obtido com casca de ovo (BDO), biodiesel obtido com casca de concha (BDC) são mostrados na Figura 15.

Sabe-se que o índice de iodo é uma medida para o número de insaturações das cadeias dos ésteres que compõem o óleo/biodiesel, portanto não se espera que a reação venha a modificar significativamente o valor obtido no biodiesel, Ramos et al (2009) diz que o valor imposto na norma Europeia que regulamenta o índice de iodo no biodiesel excluirá alguns óleos que poderiam ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, como são os casos do óleo de girassol, soja e uva. Pois, todos eles apresentam teores elevados de ácidos graxos insaturados, em particular

oleico e linoleico, consequentemente apresentam números de iodo elevados. Ramos et al (2009) sugere também que os limites que a EN 14214 impõe, está ligado a dois fatores, o primeiro seria o problema gerado pelo aquecimento que pode provocar reações de polimerização e por consequência formação de depósitos ou redução da lubrificação dos motores podendo danificar os mesmos, o segundo problema já foi debatido anteriormente e está ligado ao tempo e condições de armazenamento do produto, uma vez que estes compostos são facilmente oxidáveis, pode facilitar a oxidação do material e por consequência a deterioração da sua qualidade. (SILVA, Mario. 2013).

**Figura 15.** Índice de iodo das amostras de biodiesel produzidos.



Fonte: Autor (2018)

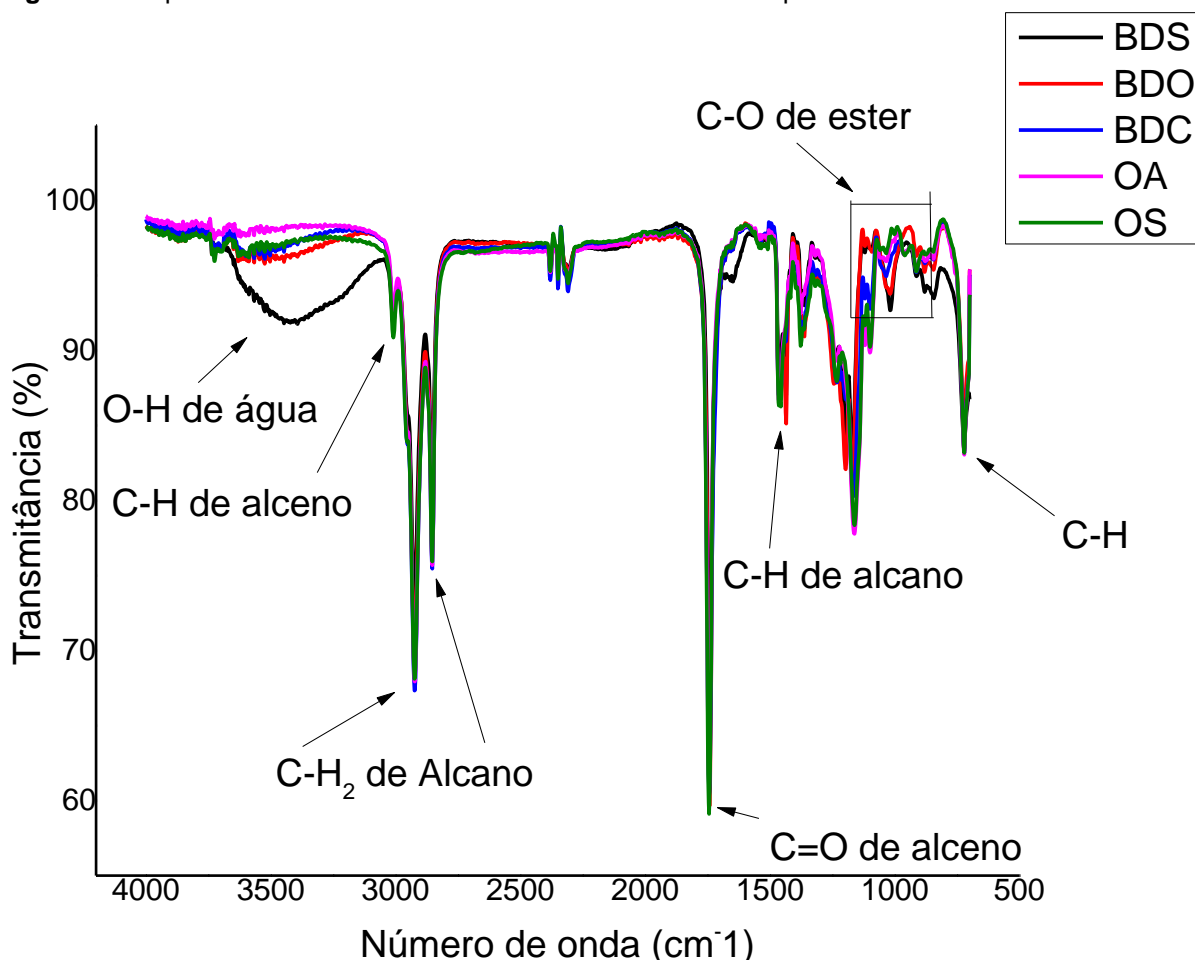
Os valores obtidos para o índice de iodo obtiveram uma variação de 101,15 – 141,30 g de  $I_2/100g$ . Tais resultados apresentaram fora do limite máximo permitido pelas normas, exceto a amostra de biodiesel obtida a partir de casca de ovo.

#### **4.3.4. Análise de FTIR para as amostras do biodiesel e dos óleos**

Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, e por isso constitui uma possibilidade de recurso de controle e acompanhamento da reação de

transesterificação para a análise de produção de biodiesel. A Figura 16 mostra os espectros de infravermelho do óleo de algodão e das amostras de biodiesel obtidos.

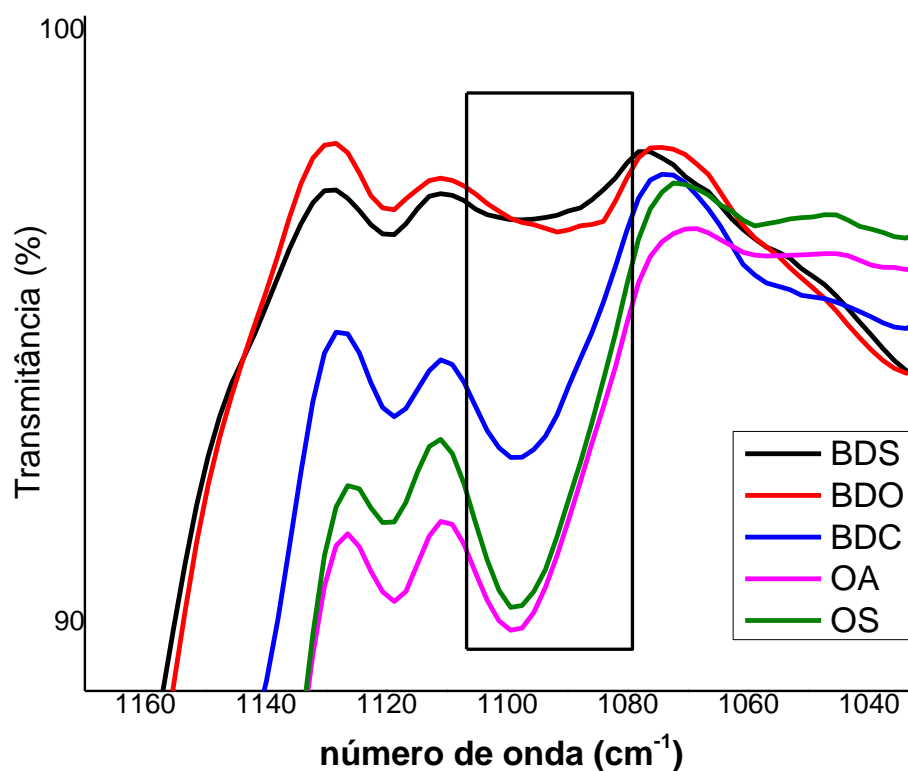
**Figura 16.** Espectros de infravermelho das amostras de biodiesel produzido e dos óleos utilizados.



No FTIR realizados nas amostras, os espectros dos biodieseis se mostraram semelhantes ao do óleo de algodão (OA) e de soja (OS), isso se deve, pois as estruturas dos triacilglicerídeos (óleo de algodão e de soja) e os ésteres metílicos (biodiesel) são similares. A Figura 16, apresenta as principais bandas de absorção, que foram: estiramento CH de alceno em  $3008\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento  $\text{CH}_2$  de alceno em  $2926$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento de carbonila  $\text{C}=\text{O}$  em  $1743\text{ cm}^{-1}$ ; deformação angular de CH de alceno em  $1456\text{ cm}^{-1}$ ; estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$  de éster em  $1130\text{ cm}^{-1}$  e deformação angular assimétrica de CH em  $719\text{ cm}^{-1}$ , característico de cadeias longas de hidrocarbonetos  $(\text{CH}_2)_n$ . A presença de uma banda larga de absorção, próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros das amostras de biodiesel, pode indicar umidade residual. Essa banda foi mais acentuada na amostra BDS, visto que durante o processo de

purificação, utilizou-se bastante água para eliminar completamente o catalisador homogêneo residual, o que não ocorre no processo por catalise heterogênea (BDO e BDC). Pôde-se observar também a ocorrência de pequenos deslocamentos nas bandas se comparado óleo e amostras de biodiesel na região próxima de  $1130\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos da ligação C-O de éster.

**Figura 17.** Aproximação da zona de aparecimento do estiramento C-O de éster.



Fonte: Autor (2018)

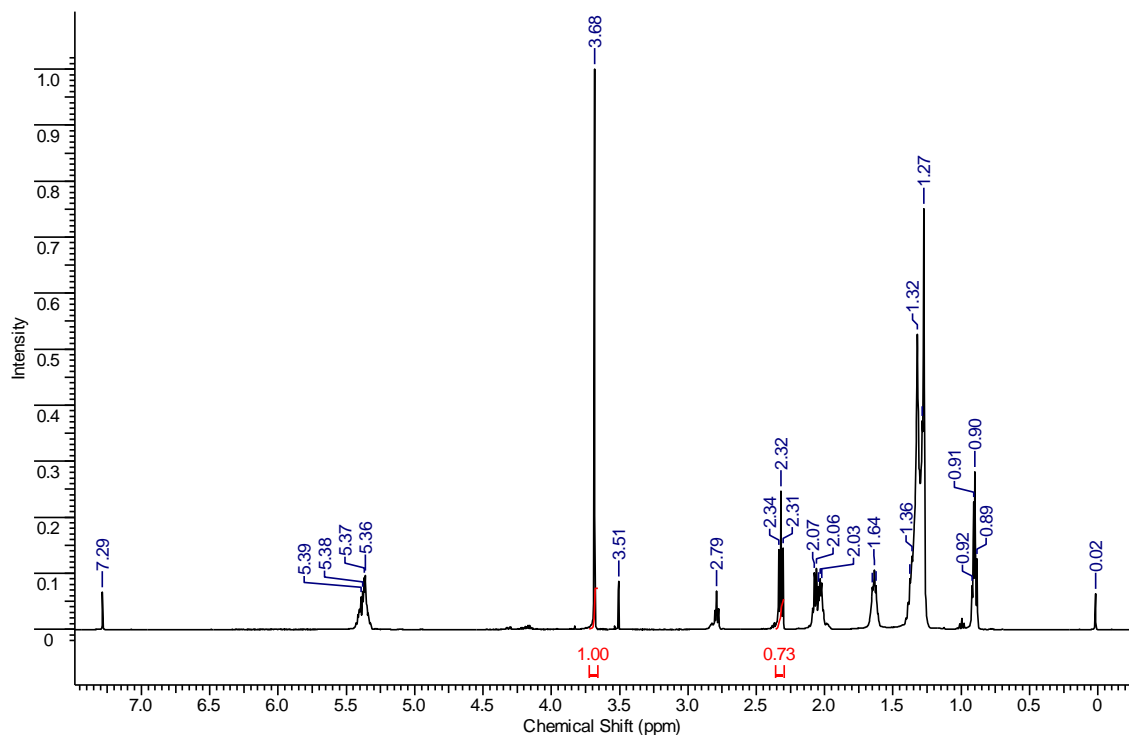
Apesar da grande similaridade entre as amostras de biodiesel e os óleos utilizados no preparo, é possível notar alguns picos e bandas que diferem dos óleos (Figura 17). Através da diferença nessas bandas de baixa intensidade, acredita-se que são referentes aos estiramentos das ligações C-O de éster presentes nas amostras de biodiesel e ausentes nos óleos.

#### 4.3.5. Análise de RMN<sup>1</sup>H para o biodiesel

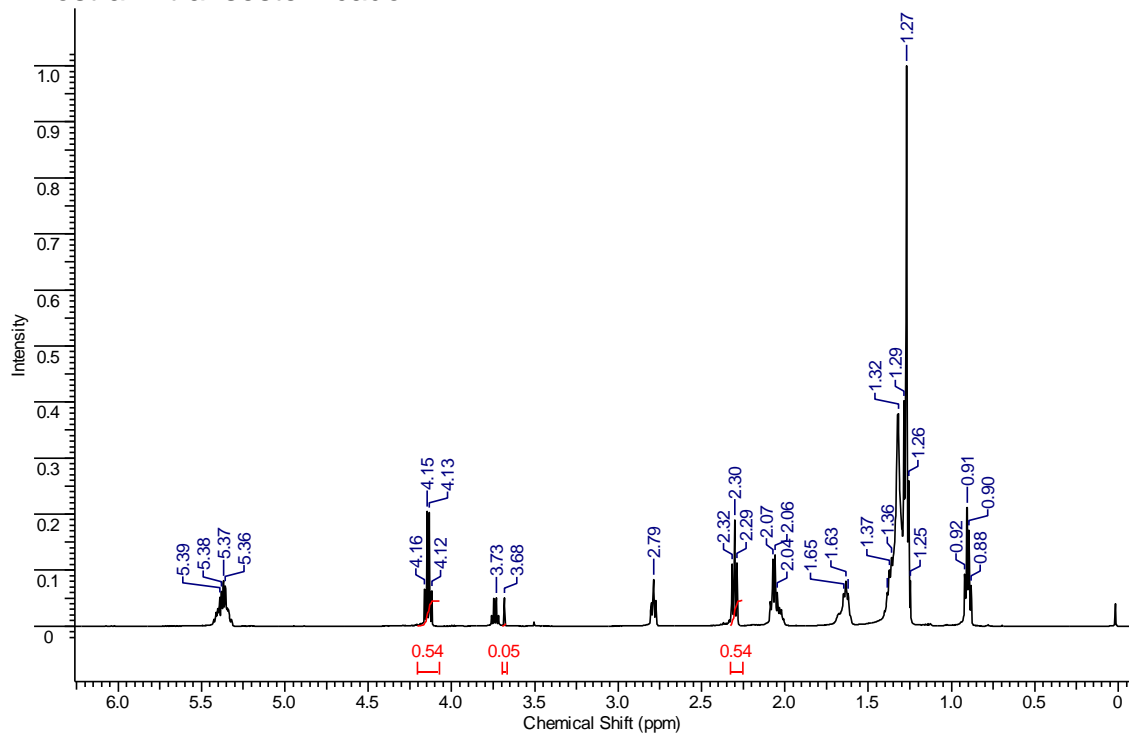
Com o objetivo de confirmar e quantificar a conversão dos triglicerídeos dos óleos em ésteres metílicos (biodiesel) foram obtidos os espectros de RMN de <sup>1</sup>H das

amostras de biodiesel empregando catalisador de casca do ovo (BDO) e amostra de biodiesel não transesterificado (BNT) (Figura 18). Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos ésteres metílicos, verificam-se deslocamentos químicos característicos que os diferenciam dos glicerídeos (óleo vegetal).

**Figura 18.** RMN  $^1\text{H}$  para as amostras de biodiesel produzidos com casca de ovo calcinada e as conchas da 1 $^\circ$  coleta calcinadas.



#### Amostra N-transesterificado



A conversão de triglicerídeos para monoalquil ésteres é mais facilmente notada nos espectros de RMN  $^1\text{H}$ , quando comparados aos espectros de infravermelho. Isso porque nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  ocorre o desaparecimento dos hidrogênios relacionados à estrutura do glicerol dos triglicerídeos: os duplos dupletos referentes aos hidrogênios dos grupos  $\text{CH}_2$  (4,30 e 4,15 ppm), assim como a diminuição do sinal do hidrogênio do grupo  $\text{CH}$  (5,26 ppm). Além disso, há o surgimento do singlete em 3,68 ppm referente aos hidrogênios do  $\text{CH}_3$  do grupo metóxi do biodiesel, oriundo do metanol (SILVA *et al.*,2015).

A presença deste singlete referente aos hidrogênios metoxílicos, que são característicos da formação dos ésteres metílicos (biodiesel), foi observada apenas na amostra de biodiesel empregando a casca de ovo.

. A conversão do óleo de algodão em biodiesel (C%) foi obtida diretamente da Equação 4, que relaciona a integral da área do sinal em 3,68 ppm ( $A_{\text{Me}}$ ) e a integral da área do sinal em 2,30 ppm ( $A_{\text{CH}_2}$ ).

$$C = 100 \left( \frac{2A_{\text{Me}}}{3A_{\text{CH}_2}} \right) \quad (\text{Equação 4})$$

Assim, a conversão foi obtida diretamente da Equação 5 e os resultados desta conversão foi de 91,32% para o biodiesel produzido com casca de ovo, para amostra de biodiesel produzido com a 1<sup>o</sup> coleta de conchas como esperado não houve a conversão.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho desenvolvido mostrou-se relevante para o estudo de novos materiais e métodos mais eficientes de produção de biodiesel. O estudo sobre o emprego da casca de ovo de galinha calcinadas e conchas como catalisadores na reação de transesterificação do óleo ocorre para mostrar que os materiais naturais e de baixo custo apresentaram resultados promissores na produção de biodiesel.

Neste trabalho, foram obtidos catalisadores por meio da calcinação de cascas de ovo de galinha e de conchas do mar pelo processo de calcinação. Logo em seguida, a partir da reação de transesterificação empregando tais catalisadores, obteve-se o biodiesel. Realizou-se as caracterizações físicas e químicas dos catalisadores e amostras de biodiesel obtidas.

A caracterização dos biodieseis produzidos mostrou, em relação ao índice de acidez, bons resultados com todas as amostras abaixo do valor indicado pelos órgãos reguladores para esse biocombustível. Quanto ao índice de iodo, os resultados obtidos só foram satisfatórios para as amostras do biodiesel produzido com as cascas de ovo calcinadas, já as amostras produzidas com conchas calcinadas e catalisador homogêneo apresentaram índices mais elevados do que o permitido pela EN.

Os resultados mostrados nos espectros de infravermelho das amostras de biodiesel, observou-se a ausência das bandas nos biodieseis produzidos com casca de ovo calcinada e por catálise homogênea, com pequenos deslocamentos comparados com os óleos de algodão e soja. Esses deslocamentos foram observados na carbonila (C=O) e à  $1160\text{ cm}^{-1}$  dos estiramentos da ligação de éster e uma banda larga de OH característica de umidade apenas para amostra de biodiesel via catálise homogênea.

Com base nos resultados obtidos de RMN  $^1\text{H}$ , observou-se conversão apenas nas amostras de biodiesel produzido com casca de ovo. A amostra de biodiesel produzido com concha só pode ser analisada o biodiesel produzido com a 1<sup>o</sup> coleta; e como esperado, a mesma não apresentou conversão significativa de ésteres.

As análises de MEV e EDS revelaram que as amostras dos catalisadores produzidos possuíam formas irregulares, aglomerados, com tamanhos acima dos 100  $\mu\text{m}$ . Apesar das formas irregulares, as estruturas apresentavam características similares entre elas. No EDS que revela a composição química das amostras, foi notado que as três amostras analisadas possuíam os mesmos elementos predominantes o cálcio e o oxigênio.

Os resultados de DRX revelaram através dos difratogramas que as amostras de casca de ovo calcinada (CO) e conchas calcinadas da 2<sup>o</sup> coleta (CON) possuíam estruturas cristalinas similares, porém a amostra de conchas calcinadas da 1<sup>o</sup> coleta mostrou um deslocamento dos picos, podendo indicar uma estrutura cristalina diferente ou que possuía contaminantes inesperados.

Nas amostras dos catalisadores, analisadas por IV, notou-se que as mesmas, possuíam componentes similares com as transformações térmicas observadas em faixas similares de temperatura.

Dessa forma, o catalisador que mostrou melhor eficácia foi o de casca de ovo que apresentou o rendimento 93,86 % (m/m), com acidez bem abaixo do que a norma

exige e conversão de ésteres metílicos superior a 90%. A vista disso, conclui-se que o óxido de cálcio, como catalisador heterogêneo, apresenta um potencial eficaz para aproveitar resíduos municipais, sendo empregado na produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

Aricetti, J.A.; Maciel, A. J. S.; Lopes, O. C.; Tubino, M. A simple green method for biodiesel iodine number determination. *Journal of ASTM International* 2009, 7,1.

BOEY, Peng-Lim; MANIAM, Gaanty Pragas; HAMID, Shafida Abd. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6362-6368, 2009.

Boog JHF, Silveira ELC, Caland LB, Tubino M. Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point. *Fuel* 2011;90:905–7.

BROLESE, Vinícius Soares et al. Sistemas Catalíticos na produção de Biodiesel por meio de óleo residual. Anais 7º Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2010.

Carvalho, Adeilson. **Caracterização físico-química do biodiesel de algodão**. 2018. 50 p. : il.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. p. 350.

GAIO, Lucas Machado. Preparação, caracterização e uso de dolomita mineral como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação de óleo de fritura. 2017.

Gelbard, G.; Bres, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995.72, 1239.

GERPEN, J. van. Processo e produção de Biodiesel. **Tecnologia de processamento do combustível**. Amsterdã, v. 86, n. 2, p. 1097-1107, Junho 2005.



GIL, Antônio Carlos. Como classificar as pesquisas. **Como elaborar projetos de pesquisa**, v.4, p. 44-48, 2002.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Síntese de combustíveis de transporte de biomassa: química, catalisadores e engenharia. **Revisão Química**. Washington, v. 106, n. 9, p. 40-45, jan. 2006.

JIMENEZ-MORALES, J. et al. Catalisadores sólidos WO<sub>3</sub> suportados MCM-41 dopados com zircônio para a esterificação de ácido oleico com metanol. **Catálise aplicada A: Geral**, Amsterdã, v. 379, n. 5, p. 61-68, Maio, 2010.

LIMA, A. L. et al. Parâmetros da reação de transesterificação etílica com óleo de milho para produção de biodiesel. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 101-106, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quím. Nova* vol.32 no.6 São Paulo 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Produção de Biodiesel: Uma revisão. *Biorecurso tecnologia*, Essex, v. 70, n. 10, p. 1-15, out. 1999.

MARCINIUK, L. L. **Catalisadores heterogêneos ácidos inéditos para produção de ésteres metílicos e etílicos de óleos vegetais**. 2007. P. 105. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARCONI, Marina de Andrade; LAKATOS, Eva Maria. **Fundamentos de metodologia científica**. 5. ed.-São Paulo: Atlas, 2003.

NAKATANI, Nobutake et al. Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1510-1513, 2009.

MELO, AJO et al. CATALISADORES A BASE DE CaO ORIUNDOS DA CASCA DE OVO DE AVESTRUZ E DO CaCO<sub>3</sub> PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (ROTAS: METÍLICA E ETÍLICA). **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 10881-10888, 2015.

Oliveira, J. S.; Moltavão, R.; Daher, L.; Suarez, P.A.Z.; Rubim, J.C. Determination of methyl ester content in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* 2006, 69, 5, pg 1278-1284.

PATIL, Suresh; D JADHAV, SWATI; DESHMUKH, M. B. Calcined eggshell (CES): An efficient natural catalyst for Knoevenagel condensation under aqueous condition. **Journal of Chemical Sciences**, v. 125, n. 4, p. 851-857, 2013.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: Na revisão geral. **Jornal da Sociedade química Brasileira**, são Paulo, v. 16, n. 6B, p.1313-1330, nov. /dez. 2005.

Ramos María Jesús, Fernández Carmen María, Casas Abraham, Rodríguez Lourdes, Pérez Ángel, "Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties", *Bioresource Technology* 100 (2009) 261–268.

RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. 2017.

SANTOS, Douglas Queiroz et al. Transesterificação de triacilglicerol de óleos de Milho e de soja: análise quimiométrica do processo e Propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel. 2010.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânico, 6a ed, LTC: Rio de Janeiro, 1998.

SILVA, Mário Hélder Lopes da. **Estudo do óxido de cálcio como catalisador para a transesterificação de óleos alimentares usados**. 2013. Tese de Doutorado.

SILVA, Denyo. **Resíduo sólido da malacocultura: caracterização e potencialidade de utilização de conchas de ostras e mexilhão**. 2007. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC. Florianópolis.

SILVA, W. L. G.; SOUZA, P. T.; SHIMAMOTO, G. G.; TUBINO, M.; Separation of the glycerol-biodiesel phases in an ethyl transesterification synthetic route using water, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 9, p. 1745-1750, 2015.

Site do ministério de minas e energia do Brasil. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>>

Acessado em: 08 de agosto 2017.

VIEIRA, Sara Silveira. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 2011. MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química nova**, São Paulo, v.32, n.2, p. 538-542, jan. 2009.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource technology**, v. 101, n. 10, p. 3765-3767, 2010.

VISENTAINER, J. V.; SANTOS JUNIOR, O. de O. Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras. Editora da UEM, 2013.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. Uma revisão sobre o processo de produção FAM. **Fuel**, Londres, v.89, n.11, p.1-9, nov. 2010.

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

ZHANG, J. et al. Produção de biodiesel a partir de óleo vegetal utilizando catalisador heterogêneo ácido e alcalino. **Fuel**, Londres, v.89, n.10, p.2939-2944, out.2010.